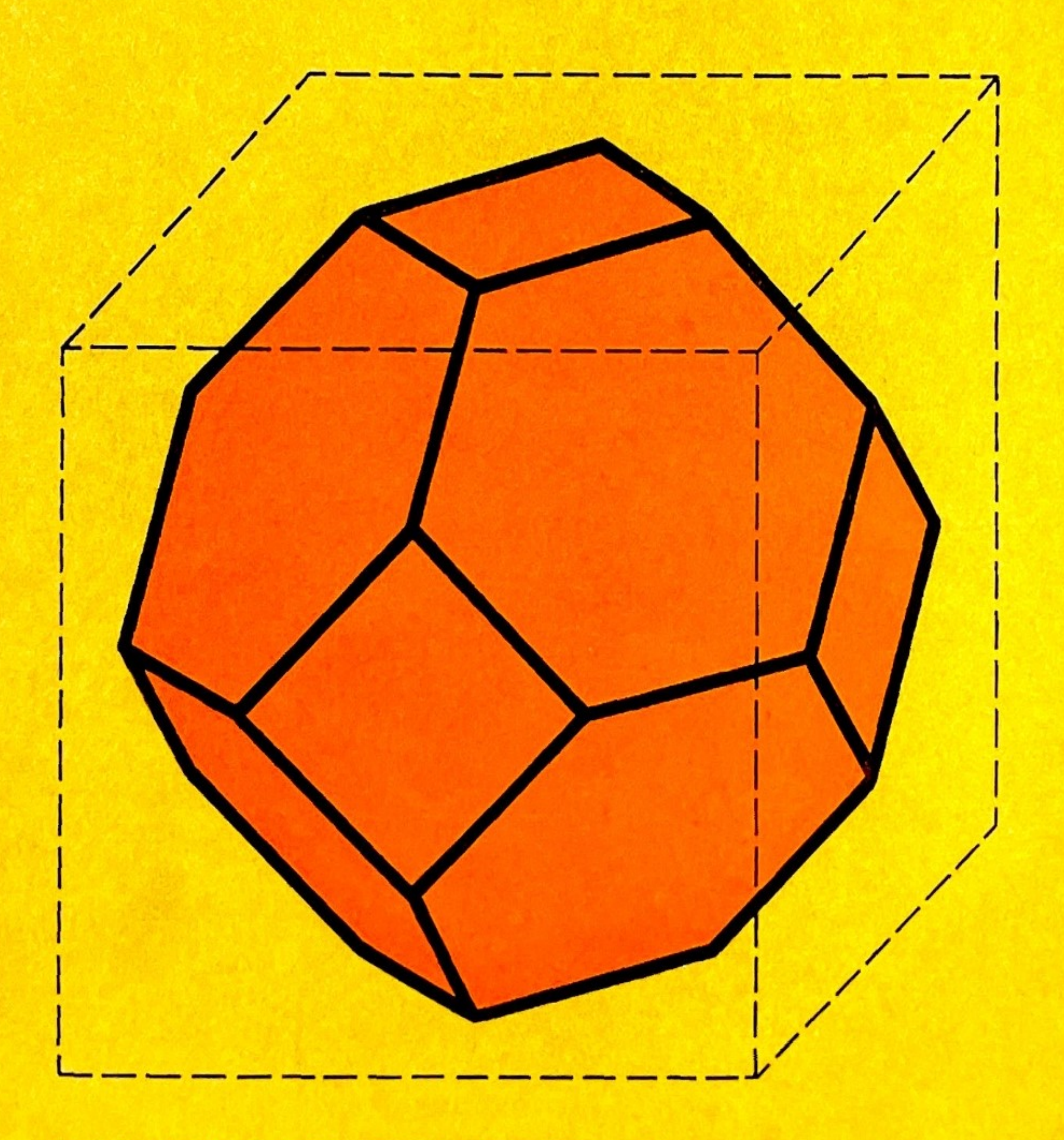
SCHILLING

Festkörperphysik



PHYSIK IN BEISPIELEN

Physik
in Beispielen

Schilling
Festkörperphysik

Physik in Beispielen

Festkörperphysik

von Prof. Dr. rer. nat. habil. Heinz Schilling

Akademie der Wissenschaften der DDR, ZI für Physikalische Chemie

---

Mit 86 durchgerechneten Beispielen und 250 Aufgaben mit Lösungen



VEB FACHBUCHVERLAG LEIPZIG

1. Auflage
Lizenznummer 114-210/16/76
LSV 1184
Verlagslektor: Dipl.-Phys. Klaus Vogelsang
Gestaltung: Egon Hunger, Leipzig
Printed in GDR
Satz und Druck: VEB Druckhaus »Maxim Gorki«, 74 Altenburg
Redaktionsschluß 15. 11. 1976
Bestellnummer 546 108 9
DDR 18,80 M

Vorwort

Das vorliegende Werk setzt die Reihe »Physik in Beispielen« mit den theoretischen und experimentellen Grundlagen der Festkörperphysik fort. Es behandelt den Kristallaufbau und die Kräfte zwischen den Kristallbausteinen, Photonen und Phononen im Zusammenhang mit optischen und thermodynamischen Eigenschaften, die Quantentheorie des Festkörpers in Verbindung mit der Bändertheorie und den FERMI-Flächen, Halbleitereigenschaften und -effekte. Der Magnetismus und die hiermit verknüpften Eigenschaften, wie z. B. die Supraleitfähigkeit, bleiben einem selbständigen Lehrbuch vorbehalten. Das gleiche gilt für spektroskopische Meßverfahren zur Kristallstrukturanalyse.

Bei der Gestaltung des Buches berieten mich Herr Prof. Dr. sc. TIETZ, Ingenieurhochschule Zwickau, und Herr Dr. habil. KOSWIG, Zentralinstitut für Elektronenphysik der AdW, Berlin. Für ihren Rat zu speziellen Problemen danke ich Herrn Dipl.-Math. BÖHLERT, TH Otto von Guericke Magdeburg, und Herrn Dr. SPRENGER, Zentralinstitut für Elektronenphysik der AdW, Berlin. Meine Gattin, Frau Ing. R. SCHILLING, unterstützte mich mit dem Entwurf der Abbildungen. Mein besonderer Dank gilt dem Verlag für seine vielfältigen Beratungen und Hinweise.

Der Verfasser

Inhaltsverzeichnis

* hinter der Nummer eines Problems oder einer Aufgabe weist auf besonderen Schwierigkeitsgrad hin.

1. Struktur idealer Kristalle

1.1. Geometrie der Kristallgitter

E Einführung

Kristallgitter

Der ideale Kristall besteht aus regelmäßig im Raum verteilten Atomen oder Ionen. Die Anordnung der Bausteine wiederholt sich periodisch. Diese räumliche Periodizität kann durch drei nichtkomplanare, d. h. nicht in einer Ebene liegende Vektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ dargestellt werden. Bei jeder Verschiebung des unendlich ausgedehnten Kristalls um einen dieser Vektoren bzw. einen daraus zusammengesetzten Vektor

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{a}_{n_1,n_2,n_3,} = \sum_{i=1}^{3} n_i \boldsymbol{a}_i \qquad (n_i \text{ ganze Zahlen}) \tag{1}$$

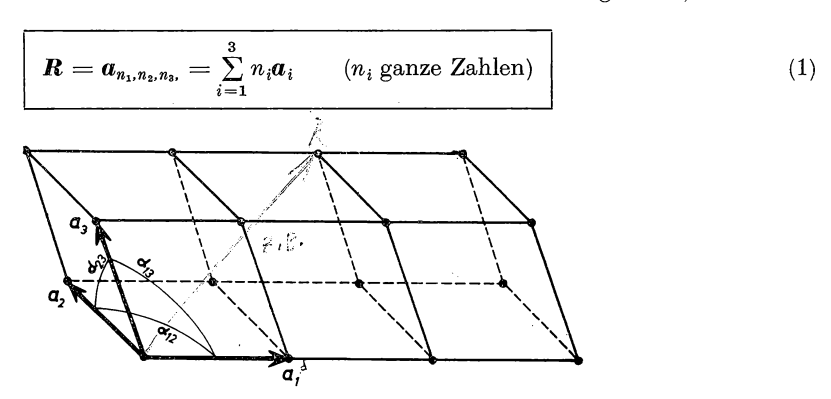


Bild 1.1.1. Dreidimensionales Kristallgitter mit den Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ und den Winkeln α_{12}, α_{13}, α_{23} zwischen den Basisvektoren

kommt der Kristall mit sich selbst zur Deckung (vgl. Bild 1.1.1). Punkte des Kristalls, die sich voneinander durch einen Vektor $\boldsymbol{R}$ der Form (1) unterscheiden, heißen **äquivalente Punkte.**

Die verschiedenen **Kristallsysteme** sind durch Unterschiede in den Längen a_1, a_2, a_3 der Basisvektoren und den von ihnen eingeschlossenen Winkeln α_{12}, α_{13}, α_{23} gemäß Bild 1.1.1 gekennzeichnet.

Von besonderem Interesse sind das **kubische Gitter,** das durch drei gleich lange, zueinander orthogonale Basisvektoren dargestellt werden kann, das **rhombische** oder orthogonale Gitter mit unterschiedlichen Längen der Basisvektoren, aber Winkeln $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90°$, und das **trigonale** Gitter mit gleich langen Basisvektoren und gleich großen Winkeln, die jedoch von 90° abweichen.

Im einzelnen benutzt man sieben Kristallsysteme:

kubisch	$a_1 = a_2 = a_3,$	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90°$
tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3,$	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90°$
rhombisch	$a_1 \neq a_2 \neq a_3,$	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90°$
trigonal	$a_1 = a_2 = a_3,$	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} \neq 90°$
hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3 = c,$	$\alpha_{12} = 120°, \alpha_{12} = \alpha_{23} = 90°$
monoklin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3,$	$\alpha_{12} \neq 90°, \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90°$
triklin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3,$	$\alpha_{12} \neq \alpha_{13} \neq \alpha_{23}.$

Die Vektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ können auf verschiedene Weise gewählt werden; sie sind durch den Kristallaufbau **nicht eindeutig** festgelegt.

Im folgenden werden unter $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ kürzestmögliche Vektoren verstanden, wobei eine Bewegungs- bzw. Translationsrichtung zu äquivalenten Punkten im Kristall vorgegeben ist. Bei dieser Festlegung nennt man $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ **Basisvektoren** des Kristallgitters. Sie spannen eine **Elementarzelle** des Gitters auf, die aus einer Gesamtheit nichtäquivalenter Punkte besteht.

Bilden $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ ein Rechtssystem, so ist das Volumen der Elementarzelle

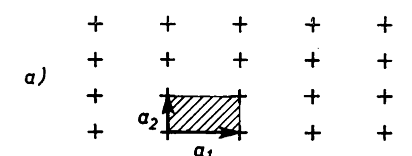
$$\boxed{\Omega_0 = \boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3 = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)}\,. \tag{2}$$

Die **Kristallstruktur** entsteht, indem der Elementarzelle eine bestimmte Anordnung von r Kristallbausteinen zugeordnet wird. Sie heißt die **Basis.** Die Kristallbausteine der Basis können verschieden sein. Durch Vorgabe der Elementarzelle mit ihrer Basis ist der Kristallaufbau festgelegt. Er geht durch sukzessive Anwendung der Translation (1) vor sich.

Bild 1.1.2 zeigt eine zweidimensionale Veranschaulichung der gegebenen Definitionen. Das **einfache Gitter** besteht aus Elementarzellen, die genau einen Kristallbaustein enthalten. Bei Elementarzellen mit mehreren Kristallbausteinen kann das Gitter als Kombination mehrerer einfacher Gitter aufgefaßt werden. Derartige aus mehreren **Untergittern** aufgebaute Kristallgitter werden als **zusammengesetzte Gitter** bezeichnet.

Die Kristalleigenschaften werden im folgenden besonders an den kubisch aufgebauten Gittern dargestellt. Bei diesen tritt vielfach entweder das kubisch-flächenzentrierte oder das kubisch-raumzentrierte Gitter auf (vgl. Tab. 1.1.1). Zur Veranschaulichung dieser Gitter betrachtet man kleinste Würfel oder Kuben (Elementarwürfel bzw. Elementarkubus). Sie enthalten in der Regel mehrere Elementarzellen.

Das **kubisch-flächenzentrierte Gitter (kfz-Gitter)** wird durch einen kleinsten Würfel bzw. Elementarwürfel veranschaulicht, der je einen Baustein in jeder Ecke und im Zentrum jeder der sechs Würfelflächen enthält (vgl. Bild 1.1.3). Beim **kubisch-**





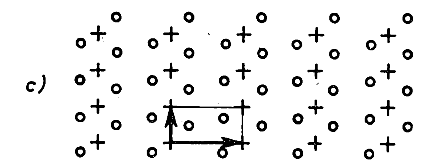


Bild 1.1.2. Zweidimensionale Veranschaulichung des Kristallaufbaus.

a) Zweidimensionales Kristallgitter. Die Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$ definieren die ebene Elementarzelle. + Gitterpunkt

b) Basis aus zwei verschiedenen Bausteinen ∘ und ⊙

c) Kristallstruktur aus Kristallgitter und Basis

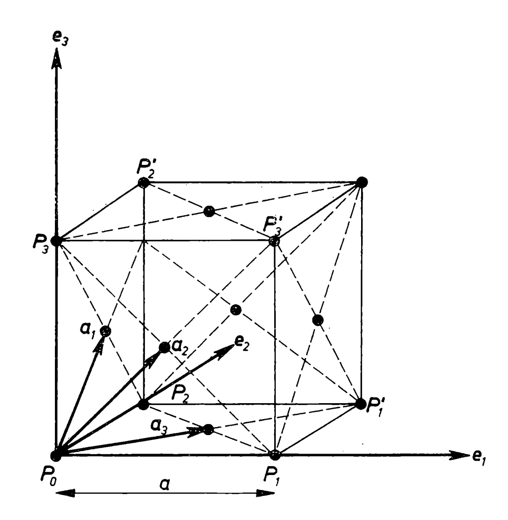


Bild 1.1.3. Kubisch-flächenzentriertes Gitter (kfz-Gitter)

raumzentrierten Gitter (krz-Gitter) befinden sich die Bausteine in den acht Ecken, ein weiterer im Zentrum des Elementarwürfels (vgl. Bild 1.1.4).
Die Kantenlänge a des Elementarwürfels heißt die **Gitterkonstante.**

Bild 1.1.4. Kubisch-raumzentriertes Gitter (krz-Gitter)

Kristallstrukturen werden aus der Beugung von Röntgenstrahlen bestimmt (vgl. 1.2.). Ist die Struktur eines Kristalls bekannt, so kann die Größe der Elementarzelle durch Messung der Dichte des Stoffes ermittelt werden.

Beispiel 1.1.1. Das kubisch-flächenzentrierte Gitter (kfz-Gitter)

Es soll die Gitterkonstante a des Kupferkristalls bestimmt werden. Kupfer hat ein kubisch-flächenzentriertes Gitter.
Jedes der acht Atome in einer der acht Ecken gehört gleichzeitig acht Würfeln an, da in jeder Würfelecke acht Elementarwürfel zusammenstoßen. Die acht Eckatome sind daher bezüglich des betrachteten Elementarwürfels als

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1$$

Atom zu zählen. Dagegen gehört jede Würfelfläche gleichzeitig zu zwei Würfeln. Die sechs Flächenatome eines Würfels sind daher als

$$6 \cdot \frac{1}{2} = 3$$

Atome zu zählen. Insgesamt entfallen somit vier Atome auf einen Elementarwürfel der Kantenlänge a (Besetzungszahl 4).
Das Volumen des **Elementarwürfels** mit vier Atomen ist gleich a^3; das Volumen einer **Elementarzelle** mit einem Atom beträgt daher $a^3/4$. Nach der Formel

Dichte des Würfels ist gleich Masse dividiert durch sein Volumen

kann man schreiben

$$d = \frac{4m}{a^3}, \tag{3}$$

wobei m die Masse eines Kristallbausteins, d. h. eines Kupferatoms, angibt. Durch Umformen erhält man

$$a = \sqrt[3]{\frac{4m}{d}}. \tag{4}$$

Kupfer hat die Dichte $d = 8{,}89\ \mathrm{g\ cm^{-3}} = 8{,}89 \cdot 10^3\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$. Seine relative Atommasse ist $A_r = 63{,}55$; die molare Masse beträgt also $M = 63{,}55 \cdot 10^3\ \mathrm{kg\ kmol^{-1}}$. Die Masse eines Atoms ergibt sich aus

$$m = \frac{M}{N_A},$$

wobei $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol^{-1}}$ die AVOGADROsche Konstante bezeichnet. Damit folgt für die Gitterkonstante des Kupferkristalls

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 63{,}55}{8{,}89 \cdot 10^3 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}}\ \mathrm{m} = 0{,}362\ \mathrm{nm}.$$

Bei der Wahl der Basisvektoren eines einfachen Kristallgitters hat man darauf zu achten, daß sämtliche nichtäquivalenten Punkte erfaßt werden. Das wird gewährleistet, wenn der Kristall bei fortgesetzter Anwendung der Transformation (1) immer mit sich selbst zur Deckung kommt und die Elementarzelle des einfachen Gitters genau einen Kristallbaustein enthält.

Beispiel 1.1.2. Basisvektoren des kubisch-flächenzentrierten Gitters

Es seien $\boldsymbol{e}_1$, $\boldsymbol{e}_2$, $\boldsymbol{e}_3$ die Einheitsvektoren in den drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen der Würfelkanten nach Bild 1.1.3. In einem Gitterpunkt P_0 stoßen drei Flächen $P_0P_1P_1'P_2$, $P_0P_2P_2'P_3$ und $P_0P_1P_3'P_3$ des betrachteten Elementarwürfels zusammen. Als Basisvektoren der Elementarzelle können die von P_0 nach den Zentren der drei Würfelflächen gerichteten Vektoren gewählt werden:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}_1 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3), \\ \boldsymbol{a}_2 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{e}_3 + \boldsymbol{e}_1), \\ \boldsymbol{a}_3 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Das Volumen der Elementarzelle ist nach (2)

$$\Omega_0 = \boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3 = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = \frac{a^3}{8}(\boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3) \cdot (-\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3) = \frac{a^3}{4}. \tag{5a}$$

Dem Elementarwürfel mit der Kantenlänge a sind nach Beispiel 1.1.1. beim kubisch-flächenzentrierten Gitter vier Gitterbausteine zuzuordnen. Die von den Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ aufgespannte Elementarzelle enthält daher genau einen Gitterbaustein.

Einfache Gitter können, wenn das für die Betrachtung zweckmäßig ist, auch aus mehreren Untergittern zusammengesetzt gedacht werden.

Beispiel 1.1.3. Kubisch-flächenzentriertes Gitter als zusammengesetztes Gitter

Das **einfache kubische Gitter** wird durch einen kleinsten Würfel veranschaulicht, der in jeder der acht Ecken einen Kristallbaustein enthält. Aus vier solchen einfachen kubischen Gittern kann das kubisch-flächenzentrierte Gitter zusammengesetzt gedacht werden (vgl. Bild 1.1.5).

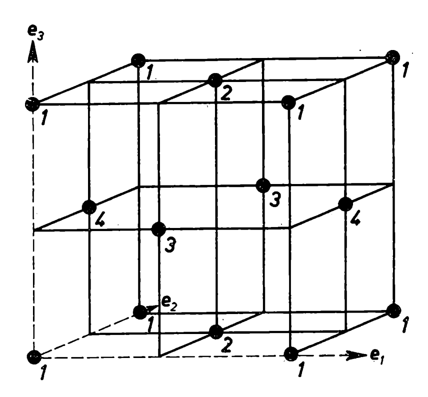


Bild 1.1.5. kfz-Gitter als zusammengesetztes Gitter

Zur Charakterisierung der Gitter wird ein Koordinatensystem angenommen, dessen Achsen die Richtungen der Einheitsvektoren $\boldsymbol{e}_1$, $\boldsymbol{e}_2$, $\boldsymbol{e}_3$ haben. Man kann das kubisch-flächenzentrierte Gitter aus vier einfachen Gittern zusammensetzen, wobei das zweite, dritte und vierte Gitter gegen das erste jeweils in Richtung einer der Flächendiagonalen um die Hälfte von dessen Länge verschoben ist. Sind also die Basisvektoren des ersten einfachen kubischen Gitters durch

$$\boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{e}_1, \quad \boldsymbol{a}_2 = a\boldsymbol{e}_2, \quad \boldsymbol{a}_3 = a\boldsymbol{e}_3$$

gegeben, so haben die Ursprungspunkte der vier Basissysteme die Koordinaten

$$(0,\ 0,\ 0), \quad a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \quad a\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \quad a\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Reziproke Gitter

Neben dem von den Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ aufgespannten direkten Gitter wird für jeden Kristall das reziproke Gitter definiert. Seine **Basisvektoren** werden mit $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ bezeichnet.
Sie sind mit $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ durch

$$\boxed{\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij}} \tag{6}$$

verknüpft, wobei δ_{ij} das KRONECKER-Symbol bedeutet. Aus den Definitionsgleichungen (6) folgt explizit

$$\boxed{\begin{aligned} \boldsymbol{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega_0}\,\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3\,, \\ \boldsymbol{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega_0}\,\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1\,, \\ \boldsymbol{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega_0}\,\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2\,. \end{aligned}} \tag{7}$$

Das **reziproke Gitter** eines Kristalls wird durch die Gitterpunkte

$$\boldsymbol{b}_{m_1,m_2,m_3} = \sum_{j=1}^{3} m_j \boldsymbol{b}_j \qquad (m_j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots) \tag{7a}$$

aufgespannt.
Die Basisvektoren des reziproken Gitters haben die Maßeinheit m^{-1}. Als Volumen der Elementarzelle des reziproken Gitters, d. h. als Volumen einer Gesamtheit nichtäquivalenter Punkte im reziproken Raum, erhält man

$$\Omega_0' = \boldsymbol{b}_1\boldsymbol{b}_2\boldsymbol{b}_3 = \boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3)\,. \tag{7b}$$

Mit Hilfe des Entwicklungssatzes der Vektorrechnung

$$\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C}) = (\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})\,\boldsymbol{B} - (\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})\,\boldsymbol{C}$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3 &= \frac{4\pi^2}{\Omega_0^{\,2}}\,(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)\times(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2) \\ &= \frac{4\pi^2}{\Omega_0^{\,2}}\,[(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)\cdot\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_1 - (\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)\cdot\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2] \end{aligned}$$

und daraus wegen

$$(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)\cdot\boldsymbol{a}_2 = \boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3, \quad (\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)\cdot\boldsymbol{a}_1 = 0$$

für das Volumen der Elementarzelle des reziproken Gitters

$$\boxed{\Omega_0' = \boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3) = \frac{8\pi^3}{\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3}}\,. \tag{7c}$$

Die Maßeinheit der Elementarzelle des reziproken Gitters ist m^{-3}.

Beispiel 1.1.4. Reziprokes Gitter des kubisch-flächenzentrierten Gitters

Die Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters wird nach (5) und (7) im reziproken Raum durch die Basisvektoren

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3), \\ \boldsymbol{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{e}_1 - \boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3), \\ \boldsymbol{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2 - \boldsymbol{e}_3) \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

aufgespannt.
Für Silber mit $a = 0{,}408$ nm erhält man z. B. als Volumen der Elementarzelle des reziproken Gitters wegen $\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3 = \frac{a^3}{4}$

$$\Omega_0' = \frac{4 \cdot 8\pi^3}{a^3} = \frac{32\pi^3}{(0{,}408 \cdot 10^{-9})^3}\ \mathrm{m}^{-3} = 1{,}46 \cdot 10^{31}\ \mathrm{m}^{-3}.$$



Probleme

1.1.1. Steinsalzgitter

Die Alkalihalogenide, von denen das Steinsalz NaCl der bekannteste Vertreter ist, kristallisieren in der Form des einfachen kubischen Gitters (vgl. Beispiel 1.1.3.). Seine Gitterpunkte sind abwechselnd mit den zwei verschiedenen Ionenarten der Verbindung besetzt (vgl. Bild 1.1.6). Diese bilden jede für sich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Beide Gitter sind gegeneinander in Richtung der Raumdiagonalen eines Elementarwürfels um die Hälfte ihrer Länge verschoben.
Geben Sie die Gitterkonstante des Steinsalzgitters an, für das die folgenden Daten bekannt sind:

$$d_{\mathrm{NaCl}} = 2{,}17\ \mathrm{g\ cm^{-3}};\ A_{\mathrm{Na}} = 22{,}99,\ A_{\mathrm{Cl}} = 35{,}45$$

Lösung:

Der Elementarwürfel nach Bild 1.1.6 enthält acht Chlorionen in den Ecken, sechs auf den Flächen. Auf einen Würfel entfallen somit

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ Chlorion},$$

$$6 \cdot \frac{1}{2} = 3 \text{ Chlorionen}.$$

Die zwölf Natriumionen auf den Kanten zählen als

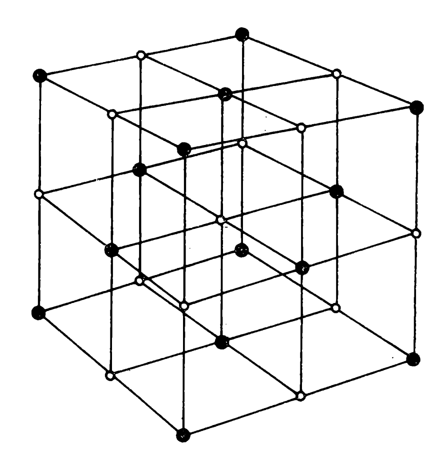
$$12 \cdot \frac{1}{4} = 3 \text{ Natriumionen};$$

das Natriumion in der Mitte des Würfels gehört diesem vollständig an:

$$1 \cdot 1 = 1 \text{ Natriumion.}$$

Zu einem Würfel mit der Gitterkonstanten a als Kantenlänge gehören somit vier Natrium- und vier Chlorionen. Daraus folgt

$$d_{\text{NaCl}} = \frac{4(m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}})}{a_{\text{NaCl}}^3}, \qquad a_{\text{NaCl}} = \sqrt[3]{\frac{4(m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}})}{d_{\text{NaNl}}}}$$



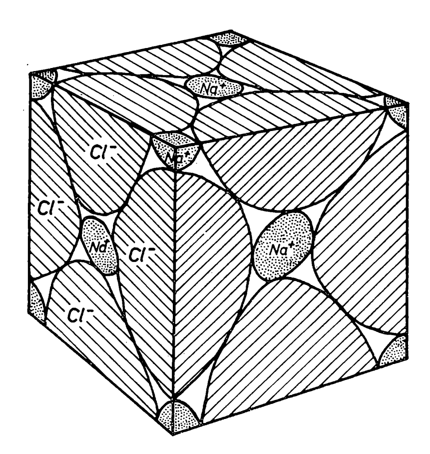


Bild 1.1.6. Steinsalzgitter (einfach kubisches Gitter). Die Basis besteht aus einem Natriumion bei 0, 0, 0 und einem Chlorion bei $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ (in (Einheiten der Gitterkonstanten a).

Mit den vorgegebenen Werten erhält man für die Gitterkonstante des Steinsalzkristalls

$$a_{\text{NaCl}} = \sqrt[3]{\frac{4(22{,}99 + 35{,}45)}{2{,}17 \cdot 10^3 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}}\ \text{m} = 0{,}564\ \text{nm}.$$

1.1.2. Kubisch-raumzentriertes Gitter (krz-Gitter)

Wolfram hat ein kubisch-raumzentriertes Gitter nach Bild 1.1.4. Ein Elementarwürfel mit einer Kantenlänge, die gleich der Gitterkonstanten a ist, besitzt acht Atome in den Ecken, zu denen eins im Zentrum des Würfels kommt.
Definieren Sie die Elementarzelle des kubisch-raumzentrierten Gitters und berechnen Sie für Wolfram die Gitterkonstante a, wenn folgende Daten bekannt sind:

Dichte $d_W = 19{,}3\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$, relative Atommasse $A_W = 183{,}85$.

Stellen Sie die Basisvektoren für das reziproke Gitter auf und vergleichen Sie dieses mit dem kubisch-flächenzentrierten Gitter. Zeigen Sie, daß das kubisch-raumzentrierte Gitter aus zwei einfachen kubischen Gittern zusammengesetzt werden kann.

Lösung:

Acht Atome in den Ecken zählen als $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ Atom. Dazu kommt ein Atom in der Mitte, das nur einem Elementarwürfel angehört und daher als ein Atom zu zählen ist. Demzufolge kommen zwei Atome auf einen Elementarwürfel.
Mit den Einheitsvektoren $\boldsymbol{e}_1$, $\boldsymbol{e}_2$, $\boldsymbol{e}_3$ nach Bild 1.1.4 definieren wir die Basisvektoren

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}_1 &= \frac{a}{2}\,(-\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3), \\ \boldsymbol{a}_2 &= \frac{a}{2}\,(\boldsymbol{e}_1 - \boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3), \\ \boldsymbol{a}_3 &= \frac{a}{2}\,(\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2 - \boldsymbol{e}_3). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Sie sind jeweils vom Gitterpunkt in der Mitte zu einer der Ecken gerichtet. Als Volumen der Elementarzelle folgt

$$\Omega_0 = \boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3 = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = \frac{a^3}{2}. \tag{2}$$

Da im Würfel mit der Kantenlänge a zwei Atome enthalten sind, entfällt auf die durch (1) definierte Elementarzelle, wie es sein muß, ein Atom.
Zur Berechnung der Gitterkonstanten des Wolframs gehen wir von der für das kubisch-raumzentrierte Gitter geltenden Formel

$$d = \frac{2m}{a^3} \tag{3}$$

aus und erhalten

$$a = \sqrt[3]{\frac{2m}{d}}. \tag{4}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$a = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 183{,}9}{6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 19{,}3 \cdot 10^{3}}}\ \mathrm{m} = 0{,}316\ \mathrm{nm}.$$

Für die Basisvektoren des reziproken Gitters ergibt sich nach (1.1./7) aus (1)

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3), \\ \boldsymbol{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{e}_3 + \boldsymbol{e}_1), \\ \boldsymbol{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Aus dem Vergleich mit (1.1./5) folgt, daß die kubisch-flächenzentrierten und die kubisch-raumzentrierten Gitter zueinander reziprok sind. Das gleiche zeigt der Vergleich von (1.1./8) und (1.1.2./1).
Das kubisch-raumzentrierte Gitter kann aus zwei einfachen kubischen Gittern mit den Basisvektoren

$$\boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{e}_1, \quad \boldsymbol{a}_2 = a\boldsymbol{e}_2, \quad \boldsymbol{a}_3 = a\boldsymbol{e}_3 \tag{6}$$

zusammengesetzt werden. Die Koordinaten der Ursprungspunkte lauten

$$(0, 0, 0); \quad a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right). \tag{7}$$

1.1.3. Diamantstruktur

Der Germanium- und der Siliziumkristall sind nach der Diamantstruktur aufgebaut. Jedes der vierwertigen Atome im Inneren des Kristalls befindet sich im Zentrum eines gleichseitigen Tetraeders und ist von vier gleich weit entfernten Nachbarn umgeben, die in den Tetraederecken angeordnet sind (vgl. Bild 1.1.7).

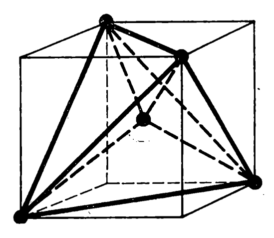


Bild 1.1.7. Tetraedrische Struktur der Bindung bei den Bausteinen des Diamantgitters

Diese Kristallstruktur kann aus zwei kubisch-flächenzentrierten Untergittern aufgebaut werden, die gegeneinander in Richtung der Würfeldiagonalen um ein Viertel ihrer Länge verschoben sind (vgl. Bild 1.1.8).

Geben Sie die Basisvektoren der Elementarzelle an. Wieviel Atome enthält diese beim Diamantgitter? Wie groß sind die Abstände zu den nächsten Nachbarn? Die Gitterkonstante hat für Germanium den Wert $a_{\text{Ge}} = 0{,}565$ nm, für Silizium $a_{\text{Si}} = 0{,}543$ nm. Wie groß ist der Winkel zwischen den Valenzkräften auf Grund der Gitterstruktur?

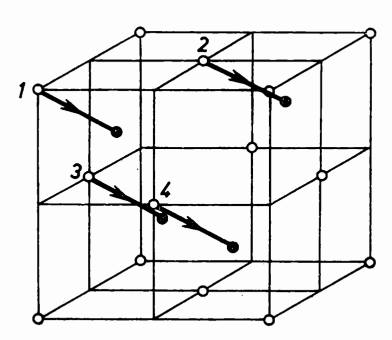


Bild 1.1.8. Aufbau des Diamantgitters aus zwei gegeneinander verschobenen kfz-Gittern. Vom zweiten Gitter sind nur die Bausteine innerhalb eines Elementarwürfels dargestellt.

Lösung:

Die Basisvektoren entsprechen denen des kubisch-flächenzentrierten Gitters (1.1./6) nach Beispiel 1.1.2. Sie haben die Länge

$$a_i = \frac{1}{2}\sqrt{2}\,a \qquad (i = 1, 2, 3). \tag{1}$$

Die Kristallstruktur ergibt sich aus Gitter und Basis. Zur Basis gehören zwei Atome, da sich die Kristallstruktur aus zwei einfachen Gittern aufbauen läßt. Eine Elementarzelle enthält daher zwei Atome.

Wählt man die Koordinatenachsen in Richtung der Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ des kubisch-flächenzentrierten Gitters nach (1.1./6), so sind die Gitterpunkte des unverschobenen Gitters durch die Ortsvektoren

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}_{1,2,3} &= \boldsymbol{n}_1\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{n}_2\boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{n}_3\boldsymbol{a}_3 = \\ &= \frac{a}{2}\,(n_1[\boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3] + n_2[\boldsymbol{e}_3 + \boldsymbol{e}_1] + n_3[\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2]) \\ (n_i &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots; \quad i = 1, 2, 3)\end{aligned} \tag{2}$$

bestimmt. Die Gitterpunkte des verschobenen Gitters werden durch

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}' = \boldsymbol{R}'_{1',2',3'} &= \frac{a(\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3)}{4} + \frac{a}{2}\,(n_1'[\boldsymbol{e}_2 + \boldsymbol{e}_3] + n_2'[\boldsymbol{e}_3 + \boldsymbol{e}_1] + n_3'[\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2]) \\ &= \frac{a}{4}\,(\boldsymbol{e}_1[1 + 2n_2' + 2n_3'] + \boldsymbol{e}_2[1 + 2n_1' + 2n_3'] + \boldsymbol{e}_3[1 + 2n_1' + 2n_2']) \\ (n_i' &= 0, \pm 1, \pm 2, \ldots; \quad i = 1, 2, 3)\end{aligned} \tag{3}$$

definiert. Als nächste Nachbarn des Gitterspunktes $P_0 = P(0, 0, 0)$ erhält man aus (3) die Punkte mit den Parameterwerten

$$\left.\begin{array}{lll} n_1' = 0, & n_2' = 0, & n_3' = 0; \\ n_1' = -1, & n_2' = 0, & n_3' = 0; \\ n_1' = 0, & n_2' = -1, & n_3' = 0; \\ n_1' = 0, & n_2' = 0, & n_3' = -1. \end{array}\right\} \tag{4}$$

Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn beträgt nach (1) und (4) für die Bausteine der Diamantstruktur

$$R'_{0,0,0} = \frac{a}{4} \sqrt{(\pm \boldsymbol{e}_1)^2 + (\pm \boldsymbol{e}_2)^2 + (\pm \boldsymbol{e}_3)^2} = \frac{\sqrt{3}}{4}\, a. \tag{5}$$

Wir setzen die Werte der Gitterkonstanten für Germanium und für Silizium ein und erhalten

$$(R'_{0,0,0})_{\mathrm{Ge}} = \frac{\sqrt{3}}{4}\, 0{,}565\ \mathrm{nm} = 0{,}245\ \mathrm{nm},$$

$$(R'_{0,0,0})_{\mathrm{Si}} = \frac{\sqrt{3}}{4}\, 0{,}543\ \mathrm{nm} = 0{,}235\ \mathrm{nm}.$$

Der Cosinus des Winkels zwischen zwei Valenzkräften ist gleich

$$\cos\varphi = \frac{\boldsymbol{R}'_{-1,0,0} \cdot \boldsymbol{R}'_{0,-1,0}}{\sqrt{\boldsymbol{R}'^2_{-1,0,0}}\, \sqrt{\boldsymbol{R}'^2_{0,-1,0}}} = \frac{\boldsymbol{R}'_{-1,0,0} \cdot \boldsymbol{R}'_{0,-1,0}}{\boldsymbol{R}'^2_{0,0,0}}.$$

Damit folgt

$$\cos\varphi = \frac{(\boldsymbol{e}_1 - \boldsymbol{e}_2 - \boldsymbol{e}_3) \cdot (-\boldsymbol{e}_1 + \boldsymbol{e}_2 - \boldsymbol{e}_3)}{3} = -\frac{1}{3}$$

bzw.

$$\varphi = 109{,}47°.$$

Das ist der Winkel vom Zentrum eines Tetraeders nach zwei Tetraederecken.

1.1.4. Hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp-Gitter)

Kobalt zeigt eine Kristallstruktur mit hexagonalem Gitter nach Bild 1.1.9. Jeder Kristallbaustein A ist von sechs anderen umgeben, die an den Ecken eines regelmäßigen Sechsecks der Seitenlänge a liegen. Im Abstand c senkrecht darüber wiederholt sich diese Anordnung. Drei weitere Bausteine befinden sich in der Höhe $\frac{c}{2}$. Sie sind so angeordnet, daß von den sechs Prismen mit dreieckiger Grundfläche abwechselnd eins besetzt ist, während das folgende keinen zwischengeordneten Baustein enthält. Die Projektion eines in der Höhe $\frac{c}{2}$ angeordneten Bausteins auf die Grundfläche fällt auf den Schwerpunkt S des vom Baustein in der Mitte A und zwei benachbarten Bausteinen gebildeten gleichseitigen Dreiecks (vgl. Bild 1.1.9).

Für den Kobaltkristall ergeben röntgenografische Messungen $a = 0{,}251$ nm, $c = 0{,}407$ nm. Die relative Atommasse des Kobalts ist $A_r = 58{,}93$. Welche Dichte ergibt sich hieraus?

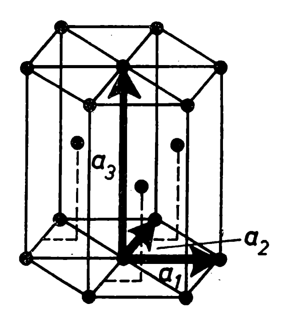


Bild 1.1.9. Hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp-Gitter) mit

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$$

Lösung:

Als Basisvektoren werden die Vektoren

$$\boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{e}_1,$$
$$\boldsymbol{a}_2 = \frac{a}{2}\,\boldsymbol{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\,a\boldsymbol{e}_2, \tag{1}$$
$$\boldsymbol{a}_3 = c\boldsymbol{e}_3$$

gewählt (vgl. Bild 1.1.9). Für das Volumen der Elementarzelle erhalten wir daraus

$$\Omega_0 = \boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3 = \frac{\sqrt{3}}{2}\,a^2c. \tag{2}$$

Jeder der zwölf Bausteine in einer Ecke gehört gleichzeitig sechs Zylindern an, jeder der zwei Bausteine im Zentrum der oberen bzw. der unteren Fläche gleichzeitig zwei Zylindern. Die in der Mitte angeordneten drei Bausteine sind dem betrachteten Zylinder vollständig zuzuordnen. Insgesamt gehören also einem Zylinder sechs Bausteine an, die sich auf das Volumen

$$V = 6a\,\frac{h}{2}\,c = \frac{3}{2}\,\sqrt{3}\,a^2c \tag{3}$$

verteilen. Auf die Elementarzelle (2) entfällt somit eine Basis aus zwei Bausteinen. Der eine liegt im Ursprung, der zweite ist durch den Ortsvektor

$$\frac{1}{3}\,(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2) + \frac{1}{2}\,\boldsymbol{a}_3 = \frac{a}{2}\,\boldsymbol{e}_1 + \frac{a\sqrt{3}}{6}\,\boldsymbol{e}_2 + \frac{c}{2}\,\boldsymbol{e}_3 \tag{4}$$

gekennzeichnet.
Die Dichte des Kobaltkristalls ist nach (2)

$$d = \frac{2m}{\Omega_0} = \frac{4A_r}{\sqrt{3}\,N_A a^2c}. \tag{5}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$d = \frac{4 \cdot 58{,}93}{\sqrt{3} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot (0{,}251 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 0{,}407 \cdot 10^{-9}} \text{ kg m}^{-3} = 8{,}8 \text{ g cm}^{-3}.$$

Der Abstand des durch (4) gegebenen Bausteines von seinen nächsten Nachbarn in der Grundebene beträgt

$$R = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{12} + \frac{c^2}{4}} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}. \tag{6}$$

Von den Nachbarn in der gleichen Ebene, in der Höhe $\frac{c}{2}$ über der Grundebene gelegen, ist der Abstand zu den nächsten Nachbarn gleich a. Die dichteste Packung mit gleichen Kugeln wird somit erreicht für

$$a = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \quad \text{bzw.} \quad c = \sqrt{\frac{8}{3}}\, a = 1{,}63a. \tag{7}$$

Zwei Kugeln mit dem Radius $\frac{a}{2}$ füllen in diesem Falle das Volumen

$$2V_K = \frac{\pi a^3}{3}.$$

Als **Packungsdichte** definiert man den Anteil des ausgefüllten Raumes. Bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung erhält man hierfür

$$\frac{2V_K}{\Omega_0} = \frac{2\pi}{\sqrt{8} \cdot 3} = 0{,}74.$$

Für Kobalt ist

$$\frac{c}{a} = \frac{0{,}407 \cdot 10^{-9}}{0{,}251 \cdot 10^{-9}} = 1{,}62.$$

Gleichung (7) als Voraussetzung für das Vorliegen der hexagonal dichtesten Kugelpackung ist daher gut erfüllt.
Für das reziproke Gitter ergeben sich nach (1.1./7) die Basisvektoren

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left(\boldsymbol{e}_1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \boldsymbol{e}_2\right), \\ \boldsymbol{b}_2 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \boldsymbol{e}_2, \\ \boldsymbol{b}_3 &= \frac{2\pi}{c} \boldsymbol{e}_3. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wie man aus dem Vergleich von (1) und (8) erkennt, ist das reziproke Gitter des hexagonalen Gitters wieder hexagonal.

Anmerkung: Die Achse mit der größten Symmetrie heißt **c-Achse**. Im vorliegenden Fall der Atomanordnung in Form regelmäßiger Sechsecke liegt eine sechszählige bzw. hexagonale c-Achse vor. Das Gitter kommt bei einer vollständigen Drehung um die c-Achse sechsmal mit sich selbst zur Deckung.

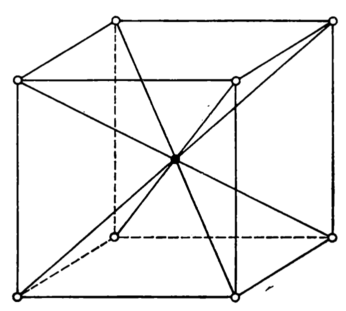


Bild 1.1.10. CsCl-Struktur

A Aufgaben

A 1.1.1. Silber hat ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Seine Dichte beträgt 10,49 g cm^{-3}, seine relative Atommasse $A_{Ag} = 107{,}87$. Bestimmen Sie die Gitterkonstante.

A 1.1.2. Berechnen Sie die Gitterkonstante a des α-Eisens, das ein kubisch-raumzentriertes Gitter besitzt ($d_{Fe} = 7{,}86$ g cm^{-3}, $A_{Fe} = 55{,}85$).

A 1.1.3. Welche Gitterkonstante hat der KCl-Kristall (Steinsalzgitter nach Bild 1.1.6)? Daten: $d_{KCl} = 1{,}989$ g cm^{-3}, $A_K = 39{,}10$, $A_{Cl} = 35{,}45$.

A 1.1.4. Wie groß ist beim Steinsalz NaCl die Zahl der Ionen in einer Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters?

A 1.1.5. Zinkblende ZnS setzt sich aus zwei flächenzentrierten Gittern zusammen, die in Richtung der Raumdiagonalen eines Elementarwürfels um ein Viertel ihrer Länge verschoben sind. Berechnen Sie die Gitterkonstante ($A_{Zn} = 65{,}37$, $A_S = 32{,}06$, $d_{ZnS} = 4{,}067$ g cm^{-3}).

A 1.1.6. Berechnen Sie das Volumen einer Elementarzelle des reziproken Gitters für Kupfer.

A 1.1.7. Wie groß ist bei Steinsalz die Länge der Basisvektoren ($a = 0{,}564$ nm)?

A 1.1.8. Geben Sie für Steinsalz die Koordinaten der Natrium- und der Chlorionen in Einheiten der Gitterkonstanten a an.

A 1.1.9. Wie groß ist der Abstand zwischen nächsten Nachbarn beim Wolframkristall (kubisch-raumzentriertes Gitter mit $a_W = 0{,}316$ nm)?

A 1.1.10. Berechnen Sie den Anteil des verfügbaren Volumens, das von gleich großen starren Kugeln ausgefüllt werden kann, für das kubisch-flächenzentrierte und für das kubisch-raumzentrierte Gitter.

A 1.1.11. Wie groß ist der maximale, mit gleich großen starren Kugeln gefüllte Raumanteil beim Diamantgitter?

A 1.1.12. Der Diamantkristall hat die Gitterkonstante $a = 0{,}356$ nm. Berechnen Sie die Dichte des Diamanten und den Abstand zwischen den nächsten Nachbarn ($A_C = 12{,}0$).

A 1.1.13. Geben Sie die Zahl der nächsten Nachbarn (**Koordinationszahl** z) eines vorgegebenen Bausteins im Kristall für das kubisch-flächenzentrierte, das kubisch-raumzentrierte und das hexagonal dichtest gepackte Gitter an.

A 1.1.14. Bestimmen Sie die Zahl z_1 der nächsten, z_2 der übernächsten, z_3 der drittnächsten bis z_6 der sechstnächsten Nachbarn eines Bausteins im Steinsalzkristall (einfaches kubisches Gitter).

A 1.1.15. Berechnen Sie den Abstand zweier nächster Nachbarn für das Gitter des Silberkristalls (kubisch-flächenzentriertes Gitter mit $a = 0{,}408$ nm).

A 1.1.16. Geben Sie den kürzesten Abstand zwischen zwei Ionen im Kristallgitter mit Zinkblendestruktur an, bezogen auf die Gitterkonstante a.

A 1.1.17. Wie groß ist der Abstand zwischen nächsten Nachbarn in CuCl (Zinkblendestruktur mit $a = 0{,}541$ nm)?

A 1.1.18. Stellen Sie einen beliebigen Vektor $\boldsymbol{k}$ durch seine Komponenten im Basissystem des Kristallgitters und im Basissystem des reziproken Gitters dar.

A 1.1.19. Wie groß ist die Elementarzelle des reziproken Gitters für den Wolframkristall (krz-Gitter, $a = 0{,}316$ nm)?

1.2. Grundlagen der Kristallstrukturanalyse

E Einführung

Gesetze der Beugung von Röntgen- und de-Broglieschen Wellen am Raumgitter

Zur Untersuchung von Kristallstrukturen wird die Beugung von Wellen ausgenutzt, die mit den Kristallbausteinen in Wechselwirkung treten. Die **Wellenlänge** muß dabei in der Größenordnung des Abstandes der Kristallbausteine liegen. Zu große Wellenlängen vermögen Strukturen atomarer Größenordnung nicht aufzulösen, zu kleine Wellenlängen ergeben nur unter unpraktisch kleinen Beugungswinkeln auswertbare Beugungsmaxima.

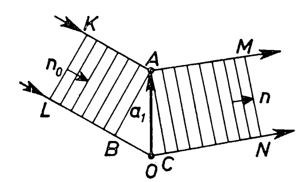


Bild 1.2.1. Einfallendes Strahlenbündel $\boldsymbol{n}_0$ und gebeugtes Strahlenbündel $\boldsymbol{n}$ im Kristall

Eingestrahlt werden im allgemeinen Röntgenwellen. Es können jedoch auch Strahlen aus Elektronen oder Neutronen verwendet werden, wenn die Länge ihrer DE-BROGLIEschen Welle in der Größenordnung der Gitterkonstanten liegt.
Das auf die Kristalloberfläche auffallende Strahlenbündel wird durch die Kristallbausteine in alle Richtungen gestreut. Es sei in Bild 1.2.1 das einfallende Strahlenbündel KL vor der Streuung an den Kristallbausteinen A, O durch seine Richtung $\boldsymbol{n}_0$ gekennzeichnet. Betrachtet wird das in Richtung $\boldsymbol{n}$ gebeugte Strahlenbündel MN. Dieses weist dann maximale Intensität auf, wenn sich parallele Strahlen durch Interferenz verstärken. Das ist der Fall, wenn die Strahlen an den Begrenzungen des Bündels eine Differenz $\overline{BO} + \overline{OC}$ der geometrischen Weglängen haben, die einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Bezeichnet $\boldsymbol{a}_1$ in Bild 1.2.1 den vom Kristallbaustein O zum Kristallbaustein A gezogenen Basisvektor, so muß die Beziehung

$$\overline{BO} + \overline{OC} = -\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{n}_0 + \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{n} = g_1 \lambda$$

bzw.

$$\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0) = g_1\lambda \tag{1}$$

mit

$$(g_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

erfüllt sein. Für das dreidimensionale Raumgitter mit den Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ folgen analog die zusätzlichen Gleichungen

$$\boldsymbol{a}_2 \cdot (\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0) = g_2\lambda, \tag{2}$$

$$\boldsymbol{a}_3 \cdot (\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0) = g_3\lambda. \tag{3}$$

Sie sind notwendige Bedingungen für das Auftreten eines Beugungsmaximums. Daher enthalten sie keine Aussage über die Intensität der gebeugten Strahlen. Die Gleichungen (1) bis (3) heißen die **Laueschen Interferenzbedingungen.**
Bezeichnen α_0, β_0, γ_0 die Winkel des Einheitsvektors $\boldsymbol{n}_0$ gegen die Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, ferner α, β, γ die entsprechenden Winkel des Einheitsvektors $\boldsymbol{n}$, so erhält man aus (1), (2), (3) die Gleichungen

$$\left.\boxed{\begin{aligned} a_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= g_1\lambda, \\ a_2(\cos\beta - \cos\beta_0) &= g_2\lambda, \\ a_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= g_3\lambda \end{aligned}} \quad (g_1, g_2, g_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots).\right\} \tag{4}$$

α_0, β_0, γ_0 stellen ebenso wie α, β, γ Glanzwinkel dar, d. h., sie geben die Winkel der Strahlen gegen die Gittergeraden an. a_1, a_2, a_3 als Beträge der Vektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ bezeichnen **Gitterkonstanten.** Die Größen g_1, g_2, g_3 sind nicht unabhängig voneinander. Betrachtet man ein rhombisches Gitter, d. h. ein Gitter mit drei zueinander senkrecht stehenden Achsen, bei dem die Gitterkonstanten a_1, a_2, a_3 jedoch nicht gleich sein müssen, so bestehen zwischen den Richtungscosinus die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0 &= 1, \\ \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Auf der Fotoplatte können nur Beugungspunkte auftreten, wenn sie den geometrischen Bedingungen (5) entsprechen.
Um für einen Kristall mit rhombischem Gitter die Wellenlängen λ zu bestimmen, die Interferenzmaxima, d. h. auswertbare Beugungspunkte, liefern können, werden die Gleichungen (4) nach den Richtungscosinus $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ aufgelöst. Beachtet man die Beziehung

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1,$$

so folgt für die Wellenlängen mit Interferenzmaxima

$$\boxed{\lambda = -2\,\frac{\dfrac{g_1}{a_1}\cos\alpha_0 + \dfrac{g_2}{a_2}\cos\beta_0 + \dfrac{g_3}{a_3}\cos\gamma_0}{\left(\dfrac{g_1}{a_1}\right)^2 + \left(\dfrac{g_2}{a_2}\right)^2 + \left(\dfrac{g_3}{a_3}\right)^2}}. \tag{6}$$

Für das kubische Gitter mit $a_1 = a_2 = a_3 = a$ ergeben sich die Wellenlängen

$$\lambda = -2a\,\frac{g_1\cos\alpha_0 + g_2\cos\beta_0 + g_3\cos\gamma_0}{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}. \tag{7}$$

(4) und (6) bzw. (7) bilden die Grundlage für die Kristallstrukturanalyse durch Beugung eines parallelen Strahlenbündels **(Verfahren von M. v. Laue)**.

Reflexion an Netzebenen — Millersche Indizes

Die Beugung von Strahlen an einem Gitter kann nach **W. H. Bragg** und **W. I. Bragg** auch als Reflexion an Netzebenen aufgefaßt werden. Netzebenen sind Ebenen, die in periodischer Folge Kristallbausteine des Gitters enthalten (vgl. Bild 1.2.2). Zur Kennzeichnung der verschiedenen Netzebenenscharen verwendet man die MILLERschen Indizes.

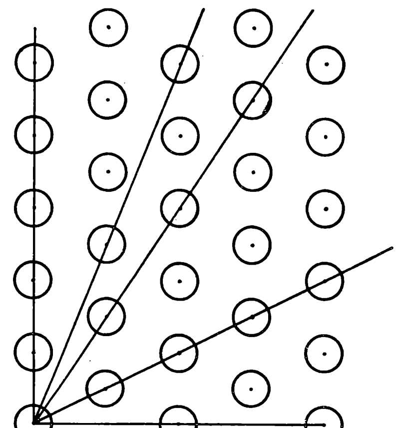


Bild 1.2.2. Netzebenen eines Kristallgitters

Allgemein sind bei einem System beliebig gegeneinander geneigter Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ die MILLERschen Indizes einer Schar paralleler Netzebenen wie folgt veranschaulicht: Es wird der Schnitt einer Kristallebene mit den Achsen des Koordinatensystems betrachtet. Die Schnittpunkte seien

$$(x_s, 0, 0),\ (0, y_s, 0),\ (0, 0, z_s).$$

In Einheiten der Gitterkonstanten a_1 bzw. a_2 bzw. a_3 gemessen, sind die Achsenabschnitte

$$s_1 = \frac{x_s}{a_1}, \quad s_2 = \frac{y_s}{a_2}, \quad s_3 = \frac{z_s}{a_3}.$$

Ihr reziprokes Verhältnis wird durch die kleinsten teilerfremden ganzen Zahlen ausgedrückt:

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = h_1 : h_2 : h_3.$$

Diese sind die MILLERschen Indizes der Ebenenschar. Es gilt also

$$\boxed{\frac{1}{h_1} : \frac{1}{h_2} : \frac{1}{h_3} = s_1 : s_2 : s_3 = \frac{x_s}{a_1} : \frac{y_s}{a_2} : \frac{z_s}{a_3}}. \tag{8}$$

Eine Ebene mit dem Abstand p vom Ursprungspunkt des Basissystems wird durch die Gleichung

$$x \cos \alpha' + y \cos \beta' + z \cos \gamma' = p \tag{9}$$

dargestellt. Dabei bedeuten α', β', γ' die Winkel der Ebenennormalen $\boldsymbol{n}'$ gegen die Koordinatenachsen. Die Cosinus dieser Winkel können als Verhältnis des Ebenenabstandes p zur Länge des betreffenden Achsenabschnittes berechnet werden:

$$\cos \alpha' = \frac{p}{x_s}, \quad \cos \beta' = \frac{p}{y_s}, \quad \cos \gamma' = \frac{p}{z_s}. \tag{10}$$

Definiert man daher die MILLERschen Indizes gemäß (8), so folgt aus (10)

$$\boxed{\frac{h_1}{a_1} : \frac{h_2}{a_2} : \frac{h_3}{a_3} = \cos \alpha' : \cos \beta' : \cos \gamma'}. \tag{11}$$

Die MILLERschen Indizes, dividiert durch die Gitterkonstanten, sind proportional den Richtungscosinus $\cos \alpha'$, $\cos \beta'$, $\cos \gamma'$ der Ebenennormalen $\boldsymbol{n}'$. Durch ein Tripel MILLERscher Indizes werden daher eine Schar paralleler Netzebenen und die Richtung ihrer Flächennormalen festgelegt. Allgemein definiert man mittels

$(h_1\, h_2\, h_3)$ die **Schar der Netzebenen,**

mittels

$[h_1\, h_2\, h_3]$ die **Gerade $\boldsymbol{n}'$.**

Ein **Punkt** mit den Koordinaten x, y, z wird durch $[[xyz]]$ dargestellt.

Beispiel 1.2.1. Millersche Indizes einer Ebenenschar

a) Die durch die MILLERschen Indizes (2 3 4) charakterisierten parallelen Ebenen sind nach (8) durch

$$\frac{1}{h_1} : \frac{1}{h_2} : \frac{1}{h_3} = \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4},$$

d. h. durch das Verhältnis der Achsenabschnitte

$$\frac{x_s}{a_1} : \frac{y_s}{a_2} : \frac{z_s}{a_3} = \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} = 6:4:3$$

gekennzeichnet. Beim Steinsalzgitter mit $a_1 = a_2 = a_3 = a$ gilt nach (11) für die Richtungscosinus der Flächennormalen

$$\cos\alpha' : \cos\beta' : \cos\gamma' = 2:3:4,$$

d. h., diese sind gleich

$$\cos\alpha' = \frac{2}{\sqrt{29}}, \quad \cos\beta' = \frac{3}{\sqrt{29}}, \quad \cos\gamma' = \frac{4}{\sqrt{29}}.$$

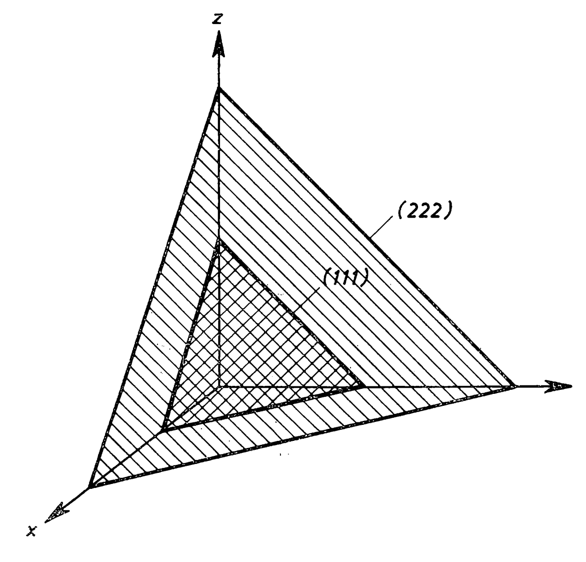


Bild 1.2.3a) Netzebenen (1 1 1) und (2 2 2)

b) Das Indextripel (1 1 1) erfaßt alle zur zweiten Oktaederfläche des ersten Raumoktanten parallelen Ebenen, d. h. alle Netzebenen, die zur Netzebene durch die Punkte $[[a_1\ 0\ 0]]$, $[[0\ a_2\ 0]]$,

$[[0\ 0\ a_3]]$ parallel sind (vgl. Bild 2.1.3a). Das sind die Ebenen mit

$$x_s = 2a_1, \quad y_s = 2a_2, \quad z_s = 2a_3;$$
$$x_s = 3a_1, \quad y_s = 3a_2, \quad z_s = 3a_3;$$
$$x_s = 4a_1, \quad y_s = 4a_2, \quad z_s = 4a_3.$$

Beispiel 1.2.2. Netzebenen parallel zu einer Koordinatenachse

Die MILLERschen Indizes (0 1 1) kennzeichnen gemäß

$$\frac{1}{h_1} : \frac{1}{h_2} : \frac{1}{h_3} = \frac{x_s}{a_1} : \frac{y_s}{a_2} : \frac{z_s}{a_3} = \frac{1}{0} : \frac{1}{1} : \frac{1}{1} = \infty : 1 : 1$$

eine zur x-Achse parallele Netzebene.
Durch die MILLERschen Indizes (1 0 0) wird eine zur y- und zur z-Achse, d. h. zur y, z-Ebene, parallele Netzebene charakterisiert (vgl. Bild 1.2.3b).

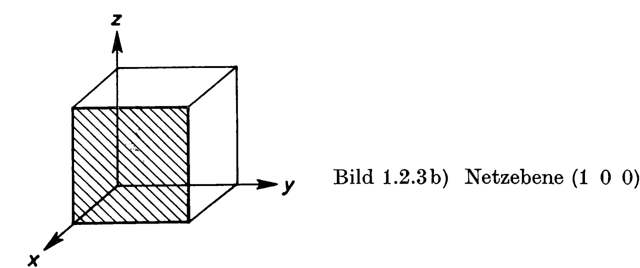


Bild 1.2.3b) Netzebene (1 0 0)

Negative Vorzeichen der Indizes werden über diese gesetzt.

Beispiel 1.2.3. Negative Millersche Indizes

$(\bar{1}\ 1\ 1)$ charakterisiert die Netzebenen parallel zur Netzebene durch die Punkte $[[-a_1\ 0\ 0]]$, $[[0\ a_2\ 0]]$, $[[0\ 0\ a_3]]$.

Zwischen dem **reziproken Gitter** und den **Millerschen Indizes** besteht eine enge Verknüpfung. Es seien $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ die Basisvektoren eines Kristallgitters, $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ die Basisvektoren seines reziproken Gitters. Die Netzebenen mit den MILLERschen Indizes $(h_1h_2h_3)$ sind nach (8) parallel der Netzebene N_0 mit den in Einheiten der Gitterkonstanten gemessenen Achsenabschnitten

$$\frac{x_s}{a_1} : \frac{y_s}{a_2} : \frac{z_s}{a_3} = \frac{1}{h_1} : \frac{1}{h_2} : \frac{1}{h_3}.$$

Daher liegen die Endpunkte der Vektoren

$$\frac{\boldsymbol{a}_1}{h_1}, \quad \frac{\boldsymbol{a}_2}{h_2}, \quad \frac{\boldsymbol{a}_3}{h_3},$$

d. h. die Punkte

$$[[x_s\ 0\ 0]],\ [[0\ y_s\ 0]],\ [[0\ 0\ z_s]]$$

alle auf der Netzebene N_0, während die Vektoren

$$\frac{\boldsymbol{a}_1}{h_1} - \frac{\boldsymbol{a}_2}{h_2} \quad \text{und} \quad \frac{\boldsymbol{a}_1}{h_1} - \frac{\boldsymbol{a}_3}{h_3}$$

in der Netzebene liegen.
Die Gitterpunkte des reziproken Gitters sind durch die Vektoren

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3} = g_1\boldsymbol{b}_1 + g_2\boldsymbol{b}_2 + g_3\boldsymbol{b}_3 \tag{12}$$

festgelegt. Berechnet man die Skalarprodukte

$$\boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_1}{h_1} - \frac{\boldsymbol{a}_2}{h_2}\right)$$

und

$$\boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_1}{h_1} - \frac{\boldsymbol{a}_3}{h_3}\right),$$

so findet man unter Heranziehung der Beziehung $\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ nach (1.1./6), daß diese genau dann verschwinden, wenn die Beziehung

$$g_1 : g_2 : g_3 = h_1 : h_2 : h_3 \tag{13a}$$

besteht. Der Vektor

$$\boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3} = l\boldsymbol{b}_{h_1,h_2,h_3} \tag{13}$$

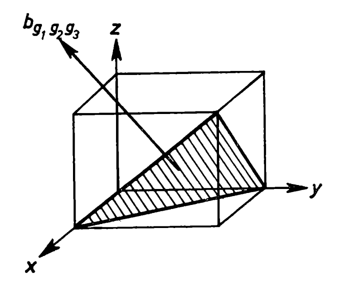


Bild 1.2.4. Netzebene (1 1 $\bar{1}$) mit zugehörigem Vektor $\boldsymbol{b}_{1,1,-1}$ des reziproken Gitters

steht also auf den Netzebenen mit den MILLERschen Indizes $(h_1h_2h_3)$ senkrecht (vgl. Bild 1.2.4). l ist der größte gemeinsame Teiler der drei ganzen Zahlen g_1, g_2, g_3.

Nach (12) folgen unter Berücksichtigung der Beziehung $\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ für den Vektor $\boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3}$ die drei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3} &= 2\pi g_1, \\ \boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3} &= 2\pi g_2, \\ \boldsymbol{a}_3 \cdot \boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3} &= 2\pi g_3 \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die LAUEschen Interferenzbedingungen (1) bis (3) können gemäß

$$\left.\begin{aligned} \frac{\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0)}{\lambda} &= g_1, \\ \frac{\boldsymbol{a}_2 \cdot (\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0)}{\lambda} &= g_2, \\ \frac{\boldsymbol{a}_3 \cdot (\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0)}{\lambda} &= g_3 \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

dargestellt werden. Aus dem Vergleich von (14) und (15) ergibt sich

$$2\pi \frac{\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0}{\lambda} = \boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3}. \tag{16}$$

Führt man die Wellenzahlvektoren

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \boldsymbol{n}, \quad \boldsymbol{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \boldsymbol{n}_0 \tag{17}$$

ein, so erhält man anstelle von (16) die LAUEschen Interferenzbedingungen in der Form

$$\boxed{\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 = \boldsymbol{b}_{g_1,g_2,g_3}}\,. \tag{18}$$

Ein Interferenzpunkt entsteht nur, wenn die Differenz zwischen dem Wellenzahlvektor des gebeugten und dem des einfallenden Strahles auf einen Gitterpunkt des reziproken Gitters fällt. Durch Multiplikation des Wellenzahlvektors mit dem durch 2π dividierten PLANCKschen Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ergibt sich der Photonenimpuls

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k} \quad \text{bzw.} \quad \boldsymbol{p}_0 = \hbar\boldsymbol{k}_0.$$

(18) kann daher als **Impulserhaltungssatz** für die Photonen bei der Reflexion an den Netzebenen gedeutet werden:

$$\boldsymbol{p} - \hbar\boldsymbol{b} = \boldsymbol{p}_0. \tag{18a}$$

Die Lichtbeugung ist mit einer Impulsübertragung auf den Kristall verbunden. Der **Rückstoß** ist von der Größe

$$\boldsymbol{p}_0 - \boldsymbol{p} = -\hbar \boldsymbol{b}. \tag{18b}$$

Nach (18) erhält man die Interferenzpunkte eines LAUE-Bildes wie folgt (vgl. Bild 1.2.5): Vom Koordinatenanfangspunkt O (einem beliebigen Gitterpunkt des reziproken Gitters) wird der Vektor $-\boldsymbol{k}_0$ gezogen. Um den Endpunkt M legt man eine Kugel mit dem Radius $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (**Ewaldsche Kugel**). Ein Interferenzpunkt liegt vor, wenn (18) erfüllt ist, d. h., wenn die Kugel durch einen Gitterpunkt geht bzw. in unmittelbarer Nähe eines Gitterpunktes des reziproken Gitters vorbeigeht.

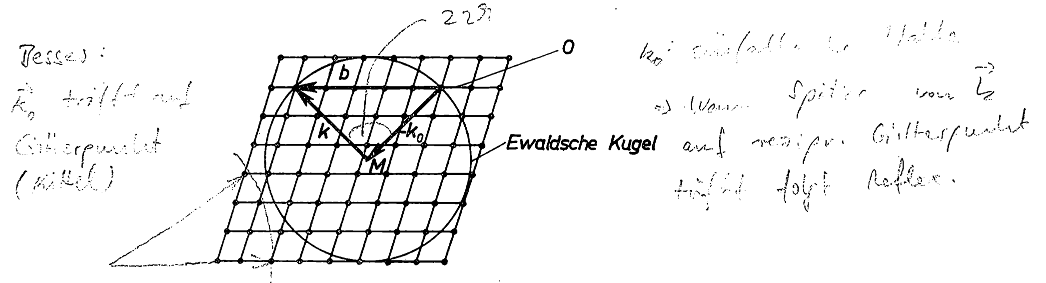


Bild 1.2.5. EWALDsche Kugel im reziproken Gitter mit geneigten Gitterachsen und unterschiedlichen Gitterkonstanten

Ableitung der Braggschen Formel

Der **Abstand** δ_{h_1,h_2,h_3} **zwischen zwei benachbarten parallelen Netzebenen** läßt sich aus den Achsenabschnitten nach (8) berechnen, wenn man die Komponente eines der Vektoren $\frac{\boldsymbol{a}_i}{h_i}$ $(i = 1, 2, 3)$ in Richtung der Ebenennormalen $\boldsymbol{n}'$ bestimmt. Es folgt nach (1.1./6) und (1.1./7a)

$$\delta_{h_1,h_2,h_3} = \frac{\boldsymbol{a}_i}{h_i} \cdot \boldsymbol{n}' = \frac{\boldsymbol{a}_i}{h_i} \cdot \frac{\boldsymbol{b}_{h_1,h_2,h_3}}{b_{h_1,h_2,h_3}} = \frac{2\pi}{b_{h_1,h_2,h_3}}. \tag{19}$$

Beispiel 1.2.4. Abstand benachbarter Netzebenen

Im rhombischen Gitter folgt aus

$$\boldsymbol{b}^2_{h_1,h_2,h_3} = (h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3)^2 = h_1^2\boldsymbol{b}_1^2 + h_2^2\boldsymbol{b}_2^2 + h_3^2\boldsymbol{b}_3^2$$

und wegen

$$\boldsymbol{b}_j^2 = \frac{4\pi^2}{\boldsymbol{a}_j^2} \qquad (j = 1, 2, 3)$$

die Beziehung

$$\delta_{h_1,h_2,h_3} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}}}. \tag{19a}$$

Im kubischen Gitter ist der Abstand zwischen benachbarten Netzebenen mit den MILLERschen Indizes (1 0 0) gleich $\delta_{1,0,0} = a$.
Zwischen benachbarten Netzebenen mit den MILLERschen Indizes (1 1 1) beträgt der Abstand im kubischen Gitter

$$\delta_{1,1,1} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 0{,}577a.$$

Speziell für Nickel mit $a = 0{,}352$ nm folgt

$$\delta_{1,1,1} = 0{,}203\ \text{nm}.$$

Da man sich nach W. H. und W. I. BRAGG die Interferenzpunkte eines LAUE-Bildes auch durch Reflexion des einfallenden Strahles an den Netzebenen entstanden denken kann, läßt sich jedem Interferenzpunkt ein Tripel MILLERscher Indizes zuordnen. Es gibt die Netzebenenschar an, an der die Reflexion erfolgte.

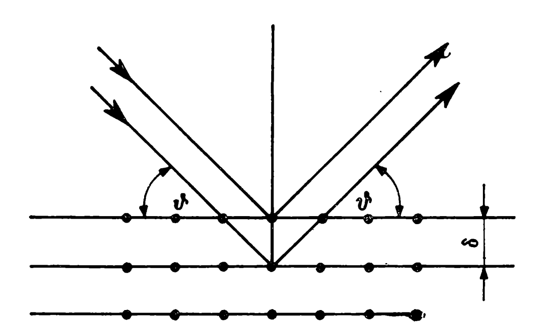


Bild 1.2.6. Zur Ableitung der BRAGGschen Formel

Sollen sich die von parallelen Netzebenen reflektierten Strahlen durch Interferenz verstärken, so muß der Gangunterschied benachbarter Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches von λ sein:

$$\boxed{2\delta_{h_1,h_2,h_3} \sin \vartheta = l\lambda \qquad (l = 0, 1, 2, \ldots)} \tag{20}$$

(vgl. Bild 1.2.6). (20) heißt die **Braggsche Formel.** Darin gibt ϑ den Glanzwinkel an, d. h. den Winkel zwischen Strahl und Netzebene. Für das rhombische Gitter kann man nach (19a) die BRAGGsche Formel in der Form

$$\sin \vartheta = \frac{l\lambda}{2} \sqrt{\frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}} \tag{21}$$

schreiben.

Die BRAGGsche Formel bildet die Grundlage für die Strukturanalyse durch Drehkristallverfahren (s. 1.2.2.). Ebenso wie die LAUEsche Interferenzbedingung stellt sie eine notwendige Bedingung für das Auftreten von Interferenzpunkten dar, macht also keine Aussagen über die Intensität der Interferenzpunkte.



Probleme

1.2.1. Auswertung eines Laue-Bildes (Laue-Verfahren)

CuF hat ein Gitter, das der Struktur des Diamanten entspricht. Die Kupferionen und die Fluorionen bilden jede für sich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter; diese sind gegeneinander in Richtung der Würfeldiagonalen um ein Viertel ihrer Länge verschoben. Für die Gitterkonstante des Kupferfluoridgitters ergibt sich nach dem Verfahren des Beispiels 1.1.1 der Wert $a = 0{,}426$ nm.

Unter dem Winkel $\alpha_0 = 90°$, $\beta_0 = 90°$, $\gamma_0 = 0°$ fällt ein schmales paralleles Bündel polychromatischer Röntgenstrahlen auf den Kristall. Dabei befindet sich die Fotoplatte im Abstand $d = 5{,}00$ cm vom Kristall.
Geben Sie die Wellenlängen der Strahlung an, die bei der Beugung durch den kubischen Kristall Interferenzpunkte liefern, und untersuchen Sie die Verteilung der Interferenzpunkte auf der Fotoplatte.

Lösung:

Nach (1.2./7) sind für

$$\cos\alpha_0 = \cos\beta_0 = 0\,, \quad \cos\gamma_0 = 1$$

die Wellenlängen, die Interferenzpunkte liefern, durch die Gleichung

$$\lambda = \frac{-2ag_3}{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2} \tag{1}$$

bestimmt. Aus (1.2./4) folgt in Verbindung mit (1) für die Richtung α, β, γ, unter der ein Beugungsmaximum beobachtet wird,

$$\left.\begin{aligned} \cos\alpha &= -\frac{2g_1g_3}{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}\,, \\ \cos\beta &= -\frac{2g_2g_3}{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}\,, \\ \cos\gamma &= 1 + \frac{g_3\lambda}{a} = \frac{g_1^2 + g_2^2 - g_3^2}{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}\,. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Wie aus Gleichung (1) hervorgeht, muß die Ordnungszahl g_3 negativ sein.
Die Bildmitte auf der Fotoplatte ist durch die bei allen Wellenlängen der Röntgenstrahlung auftretende direkte Bestrahlung deutlich gekennzeichnet (Primärfleck). Für die Koordinaten

der Interferenzpunkte auf der Fotoplatte folgt (vgl. Bild 1.2.7)

$$\left.\begin{aligned} x &= c\cos\alpha = d\,\frac{\cos\alpha}{\cos\gamma} = \frac{-2g_1g_3}{g_1^2+g_2^2-g_3^2}\,d, \\ y &= c\cos\beta = d\,\frac{\cos\beta}{\cos\gamma} = \frac{-2g_2g_3}{g_1^2+g_2^2-g_3^2}\,d. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

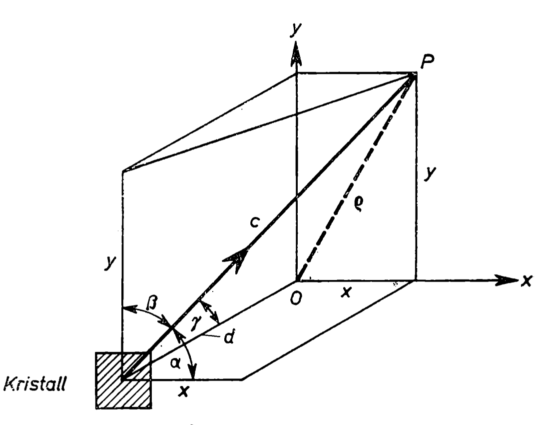


Bild 1.2.7. Koordinaten eines Bildpunktes auf der Fotoplatte beim LAUE-Verfahren

Der Abstand ϱ eines Interferenzpunktes P von der Bildmitte ist gleich

$$\varrho = \sqrt{x^2+y^2} = \frac{-2g_3\sqrt{g_1^2+g_2^2}}{g_1^2+g_2^2-g_3^2}\,d. \tag{4}$$

Darin bedeutet c die Entfernung des Bildpunktes P vom Ort der Beugung O. Speziell für $g_3 = -1$ erhält man aus (1)

$$\lambda = \frac{2a}{g_1^2+g_2^2+1}. \tag{5}$$

Tabelle 1.2.1. $g_1^2 + g_2^2$

$\downarrow^{\rightarrow}$ g_1 / g_2	0	1	2	3	4
0	0	1	4	9	16
1	1	2	5	10	17
2	4	5	8	13	20
3	9	10	13	18	24
4	16	17	20	25	32

Mit $g_1, g_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ ergeben sich für $g_1^2 + g_2^2$ die Werte nach Tabelle 1.2.1. $g_1^2 + g_2^2$ kann somit die Werte 0, 1, 2, 4, 5, 8, 9, ... annehmen. $g_1^2 + g_2^2 = 0$ ergibt die Bild-

mitte, also keine Beugung. Für die übrigen Zahlenwerte folgen nach (5) die Wellenlängen, die bei der Beugung durch den Kristall Interferenzpunkte liefern:

$$\lambda = a;\ 0{,}666a;\ 0{,}4a;\ 0{,}333a;\ 0{,}222a;\ 0{,}2a.$$

Im Falle $a = 0{,}426$ nm werden also die folgenden Wellenlängen gebeugt:

$$\lambda = 0{,}426\ \text{nm};\ 0{,}284\ \text{nm};\ 0{,}170\ \text{nm};\ 0{,}142\ \text{nm};\ 0{,}0947\ \text{nm};\ 0{,}0852\ \text{nm}.$$

Speziell für $g_3 = -1$ und $g_1^2 + g_2^2 = 5$ ergibt sich $\lambda = 0{,}333a$, d. h. $\lambda = 0{,}142$ nm. Aus (4) erhalten wir

$$\tan\gamma = \frac{\varrho}{d} = \frac{2 \cdot 1\ \sqrt{5}}{4} = 1{,}118.$$

Der Beugungswinkel ist somit gleich

$$\gamma = 48{,}19°;$$

der Radius des Beugungskreises beträgt

$$\varrho = d \tan\gamma = 5 \cdot 1{,}118\ \text{cm} = 5{,}59\ \text{cm}.$$

Auf diesem befinden sich die durch $g_1^2 + g_2^2 = 5$ bestimmten Punkte. Sie ergeben sich mit den folgenden Werten:

$$g_1 = \pm 2, \quad g_2 = \pm 1$$

sowie

$$g_1 = \pm 1, \quad g_2 = \pm 2.$$

Die hierdurch nach (3) festgelegten acht Interferenzpunkte mit den zugeordneten MILLERschen Indizes sind in Bild 1.2.8 dargestellt.

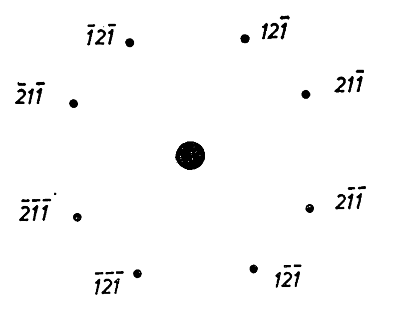


Bild 1.2.8. Interferenzpunkte eines LAUE-Bildes mit den zugeordneten MILLERschen Indizes

Wie aus der Ableitung der Gleichungen (2) und (3) hervorgeht, hängt die Verteilung der Bildpunkte von der Kristallstruktur ab. Aus einer LAUE-Aufnahme kann daher auf die Symmetrie des Kristallaufbaues geschlossen werden.

1.2.2. Kristallpulververfahren von Debye-Scherrer

Zur Kristallstrukturanalyse preßten P. Debye und P. Scherrer Kristallpulver zu einem dünnen zylindrischen Stab und durchstrahlten diesen mit monochromatischen Röntgenstrahlen (vgl. Bild 1.2.9). Die Verwendung des Kristallpulvers gewährleistet, daß die reflektierenden Netzebenen alle möglichen Lagen einnehmen können. Nur diejenigen Netzebenen, die mit dem einfallenden Strahl einen Winkel ϑ bilden, der die Braggsche Formel (1.2./20) erfüllt, liefern Bildpunkte.

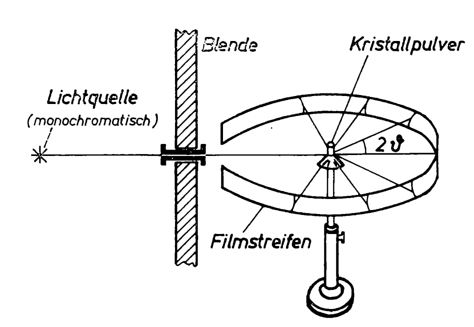


Bild 1.2.9. Kristallpulververfahren von Debye und Scherrer

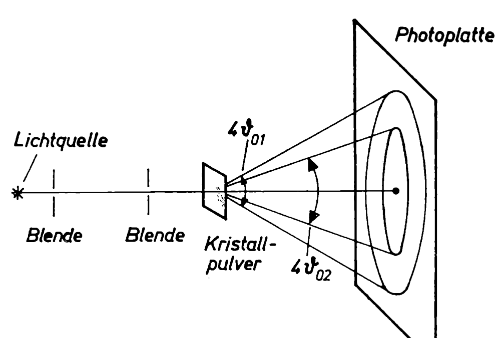


Bild 1.2.10. Strahlungskegel und Debye-Scherrer-Ringe beim Kristallpulververfahren und beim Drehkristallverfahren

Die unter einem die Braggsche Formel erfüllenden Winkel $\vartheta = \vartheta_0$ reflektierten Strahlen liegen auf einem Kreiskegel mit dem Öffnungswinkel $4\vartheta_0$ (vgl. Bild 1.2.10). Als Schnitt der Strahlungskegel mit einer zum einfallenden Strahl senkrechten Fotoplatte ergeben sich Kreise unterschiedlicher Schwärzung. Der Schnitt mit einem zylinderförmig ausgelegten Filmband liefert gekrümmte Linien (vgl. Bild 1.2.11). Zur Verstärkung der Intensität der aufgenommenen Linien kann das gepreßte Pulver bei einem einachsigen Kristall zusätzlich gedreht werden (Drehkristallverfahren).
Die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahme zur Strukturanalyse von Nickel ergibt auf dem Filmzylinder Debye-Scherrer-Linien, die von der Bildmitte die folgenden Abstände aufweisen:

d (in cm) 1,71; 2,45; 3,00; 3,48; 3,91; 4,31; 5,03; 5,36; 5,66; 6,01; 6,32; 6,61; 7,50.

d läßt sich am einfachsten als halbe Entfernung zweier symmetrisch zueinander liegender Schwärzungslinien messen.
Bestimmen Sie aus den Messungen die Gitterkonstante des Nickelkristalls und geben Sie die MILLERschen Indizes für die einzelnen Linien an. Der Durchmesser des Zylinders, in dem das Filmband während der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme angeordnet war, sei gleich $2R = 10$ cm. Die Wellenlänge betrage $\lambda = 0{,}120$ nm.

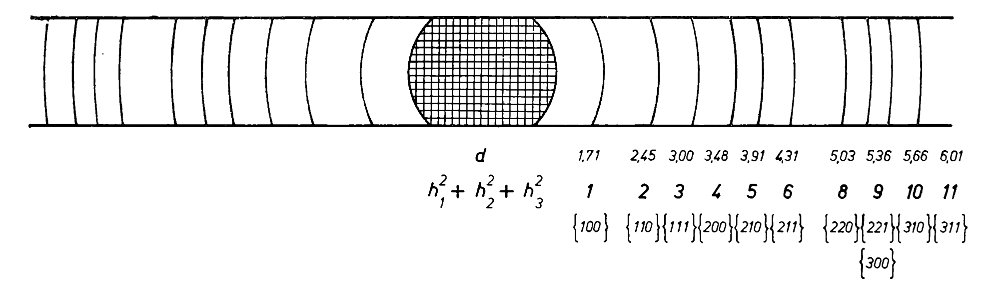


Bild 1.2.11. Schwärzungskurven auf einem Filmstreifen beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren mit Werten nach Tab. 1.2.2

Lösung:

Die Linienabstände d vom Mittelpunkt sind mit dem Reflexionswinkel durch die Beziehung

$$d = 2R \tag{1}$$

verknüpft. Als Reflexionswinkel, die durch Interferenz Bildpunkte erzeugen, kommen nach (1.2./21) nur die durch

$$\sin^2 \vartheta = \frac{l^2\lambda^2}{4}\left(\frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}\right) \tag{2}$$

bestimmten Winkel ϑ in Frage. Wir berechnen demzufolge zu jedem Meßwert d die Größe

$$\sin^2\vartheta = \sin^2 \frac{d}{2R}. \tag{3}$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.2.2 Spalte 2 eingetragen. Für die erste Zeile erhält man z. B.

$$\sin^2 \vartheta = \sin^2 \frac{1{,}71}{10} = \sin^2 \left(\frac{0{,}171 \cdot 180}{\pi}\right)^\circ = \sin^2 9{,}8^\circ = 0{,}029.$$

Aus den Werten in Spalte 2 kann man einen gemeinsamen Faktor 0,029 abspalten. Sämtliche Werte in Spalte 2 ergeben sich durch Multiplikation von 0,029 mit einer ganzen Zahl. Hieraus ist zu folgern, daß der rechte Faktor in (2) in der Form

$$\frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2} = \frac{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}{a^2} \tag{4}$$

Tabelle 1.2.2. **Auswertung einer Debye-Scherrer-Aufnahme**

1 d in cm	2 $\sin^2 \vartheta$	3 $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$	4 h_1, h_2, h_3
1,71	0,029	~ 1	1, 0, 0
2,45	0,058	~ 2	1, 1, 0
3,00	0,087	~ 3	1, 1, 1
3,48	0,116	~ 4	2, 0, 0
3,91	0,145	~ 5	2, 1, 0
4,31	0,174	~ 6	2, 1, 1
5,03	0,232	~ 8	2, 2, 0
5,36	0,262	9	2, 2, 1
			3, 0, 0
5,66	0,291	~ 10	3, 1, 0
6,01	0,320	11	3, 1, 1
6,32	0,349	12	2, 2, 2
6,61	0,378	13	3, 2, 0
6,92	0,407	~ 14	3, 2, 1
7,50	0,465	~ 16	4, 0, 0

geschrieben werden kann. Die Gitterkonstanten müssen demnach gleich sein:

$$a_1 = a_2 = a_3 = a. \tag{5}$$

Für den gemeinsamen Faktor ergibt sich nach (2), wenn die größeren Werte im unteren Teil der Tabelle berücksichtigt werden,

$$\frac{l^2 \lambda^2}{4a^2} = 0{,}0291. \tag{6}$$

Wir setzen hierin $l = 1$ und $\lambda = 0{,}120 \cdot 10^{-9}$ m ein und erhalten, wenn wir nach der Gitterkonstanten a auflösen,

$$a = \sqrt{\frac{1 \cdot (0{,}120 \cdot 10^{-9})^2}{4 \cdot 0{,}0291}} \text{ m} = 0{,}352 \text{ nm}.$$

Dividiert man die Werte in Spalte 2 durch 0,0291, so folgen für $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ durch Runden die Werte in Spalte 3. In Spalte 4 sind die sich hieraus ergebenden MILLERschen Indizes eingetragen, wobei sämtliche Permutationen zugelassen und nur die positiven Werte aufgeführt sind.

In der obersten Zeile geht z. B. $d = 1{,}71$ cm aus den Netzebenen mit den MILLERschen Indizes

$$(1\,0\,0) \quad (\bar{1}\,0\,0) \quad (0\,1\,0) \quad (0\,\bar{1}\,0) \quad (0\,0\,1) \quad (0\,0\,\bar{1})$$

hervor. Diese Netzebenen werden durch das Symbol $\{1\,0\,0\}$ gekennzeichnet.

1.2.3. Beugung von Elektronenstrahlen

Elektronenstrahlen werden beim Durchgang durch einen Kristall ebenso wie Röntgenstrahlen gebeugt (Versuche von DAVISSON und GERMER 1927). Im Gegensatz zu den Röntgenstrahlen, bei denen die Brechzahl des Kristalls praktisch gleich der des Vakuums, d. h. gleich eins, gesetzt

werden kann, ist bei Elektronenstrahlen mit einer im Kristall merklich von eins abweichenden Brechzahl n zu rechnen. Die den Elektronenstrahlen zugeordneten Wellenlängen in Vakuum und im Kristall weichen daher voneinander ab. Das findet nach der DE-BROGLIEschen Theorie seine Erklärung durch eine den Elektronen im Kristall zukommende potentielle Energie W_{pot}. Sie führt im Kristall zur Brechzahl

$$n = \sqrt{1 - \frac{W_{pot}}{W_{kin}}}. \tag{1}$$

Zur Bestimmung der potentiellen Energie von Elektronen im Nickelkristall beobachtet man die Beugung der Elektronen an der (1 1 1)-Ebene. Die Elektronen werden durch ein elektrisches Feld mit der Potentialdifferenz $U = 50$ V beschleunigt und fallen schräg unter dem Glanzwinkel ϑ auf die Netzebenenfläche (vgl. Bild 1.2.12). Ein Bildpunkt wird für den Glanzwinkel $\vartheta = 43°30'$ beobachtet. Berechnen Sie daraus die potentielle Energie der Elektronen im Kristall.

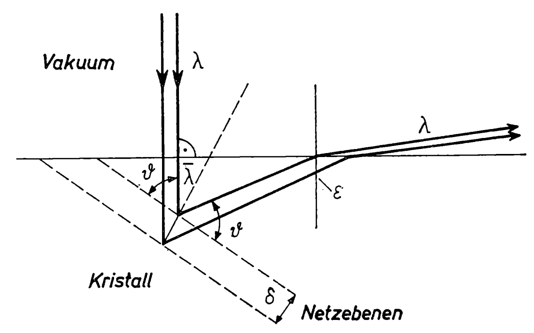


Bild 1.2.12. Reflexion eines senkrecht einfallenden Elektronenstrahls an der Netzebene und Brechung beim Austritt aus dem Kristall

Lösung:

Bei Elektronenstrahlen tritt an die Stelle der Röntgenwellenlänge die Länge λ der zugeordneten DE-BROGLIEschen Welle. Diese folgt aus den DE-BROGLIEschen Grundgleichungen

$$W = \hbar\omega, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{2}$$

Darin bedeuten W die Energie und $\boldsymbol{p}$ den Impuls eines Teilchens.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

gibt die Wellenzahl, ω die Kreisfrequenz der DE-BROGLIEschen Welle an. Ferner ist

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}.$$

Im Vakuum besitzen die Elektronen nur ihre kinetische Energie, die durch das Beschleunigungsfeld mit der Potentialdifferenz U hervorgerufen wird:

$$W_{kin} = eU = \frac{p^2}{2m_e} \quad \text{bzw.} \quad p = \sqrt{2m_e eU}. \tag{3}$$

Darin bedeutet $m_e = 9{,}11 \cdot 10^{-31}$ kg die Elektronenruhmasse, $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung. Relativistische Rechnung ist nicht erforderlich. Die Elektronen werden als freie Teilchen behandelt (vgl. effektive Masse 3.3. und 4.2.).
(3) in (2) eingesetzt und nach der Wellenlänge λ aufgelöst, ergibt für die Länge der DE-BROGLIEschen Welle in Vakuum

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e e U}}. \tag{4}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$\lambda = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 50}}\ \mathrm{m} = 0{,}174\ \mathrm{nm}.$$

Im Kristall ist die Länge der DE-BROGLIEschen Welle

$$\bar{\lambda} = n\lambda = \sqrt{1 - \frac{W_{\text{pot}}}{W_{\text{kin}}}}\ \lambda. \tag{5}$$

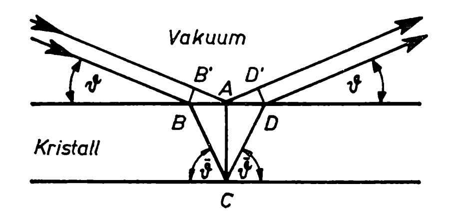


Bild 1.2.13. Reflexion und Brechung von Strahlen an parallelen Netzebenen

Die unterschiedlichen Wellenlängen für das Vakuum und für den Kristall bedingen, daß die BRAGGsche Gleichung für Elektronenstrahlen eine andere Form hat als nach (1.2./20) bzw. (1.2./21) für Röntgenstrahlen.
Nach Bild 1.2.13 beträgt der optische Gangunterschied Δs zwischen dem an der Kristalloberfläche und dem an der ersten parallelen Netzebene reflektierten Strahl unter Berücksichtigung der Brechzahländerung

$$\Delta s = 2(n\overline{BC} - \overline{B'C}) = 2\left(\frac{n\delta}{\sin\bar{\vartheta}} - \overline{BA}\cos\vartheta\right).$$

Nach Bild 1.2.13 ergibt sich hieraus weiter

$$\Delta s = \frac{2\delta}{\sin\bar{\vartheta}}\,(n - \cos\bar{\vartheta}\cos\vartheta). \tag{6}$$

Zwischen dem Glanzwinkel ϑ an der Kristalloberfläche und dem Glanzwinkel $\bar{\vartheta}$ an der ersten parallelen Netzebene besteht nach dem Brechungsgesetz die Beziehung

$$\cos\bar{\vartheta} = \frac{\cos\vartheta}{n}. \tag{7}$$

Damit erhalten wir

$$\sin \bar{\vartheta} = \sqrt{1 - \cos^2 \bar{\vartheta}} = \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \vartheta}{n^2}}. \tag{8}$$

Wir setzen (7) und (8) in (6) ein, was auf

$$\Delta s = 2\delta \sqrt{n^2 - \cos^2 \vartheta} \tag{9}$$

führt. Sollen sich die reflektierten Wellen durch Interferenz verstärken, so muß der Gangunterschied benachbarter Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein:

$$\Delta s = l\lambda \quad \text{mit} \quad l = 0, 1, 2, \ldots. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) folgt als **Braggsche Gleichung für Elektronenstrahlen**

$$\boxed{2\delta \sqrt{n^2 - \cos^2 \vartheta} = l\lambda \qquad (l = 0, 1, 2, \ldots)}. \tag{11}$$

Kennt man die Glanzwinkel ϑ des einfallenden Elektronenstrahls, für die ein Bildpunkt auftritt, d. h. eine Verstärkung der gebeugten Strahlung durch Interferenz erfolgt, so kann man daraus die Brechzahl n bestimmen:

$$n = \sqrt{\frac{l^2\lambda^2}{4\delta^2} + \cos^2 \vartheta}. \tag{12}$$

Mit den nach Beispiel 1.2.4 und auf Grund der Messung vorliegenden Größen folgt, wenn man den Meßwert $\vartheta = 43°30'$ der Ordnung $l = 1$ zurechnet,

$$n = \sqrt{\frac{0{,}174^2}{4 \cdot 0{,}203^2} + 0{,}725^2} = 0{,}84.$$

Hiernach wäre $n < 1$ und damit W_{pot} positiv im Gegensatz zu anderen Meßergebnissen für leitende Kristalle, bei denen stets $n > 1$ und $W_{\text{pot}} < 0$ ist. Rechnet man dagegen den Meßwert der Ordnung $l = 2$ zu, so ergibt sich

$$n = \sqrt{\frac{4 \cdot 0{,}174^2}{4 \cdot 0{,}203^2} + 0{,}725^2} = 1{,}12.$$

Durch Auflösen von (1) nach W_{pot} erhält man

$$W_{\text{pot}} = W_{\text{kin}}(1 - n^2). \tag{13}$$

Mit den vorliegenden Werten folgt

$$W_{\text{pot}} = (1 - 1{,}12^2)\, 50\,\text{eV} = -12{,}7\,\text{eV}.$$

1.2.4. Streuung an zusammengesetzten Gittern

Die Interferenzbedingungen von v. Laue und die ihnen äquivalenten Interferenzbedingungen von Bragg gelten für die Streuung an den periodisch angeordneten identischen Kristallbausteinen eines einfachen Gitters. Diese Bedingungen enthalten keine Aussage über die Intensität

der gestreuten Strahlung. Um allgemein die **Intensität** für zusammengesetzte Gitter zu bestimmen, hat man nicht nur die Streuung durch die einzelnen verschiedenen Kristallbausteine (Atome oder Ionen) zu berechnen; es muß auch die Elektronenverteilung bestimmt werden, um die von den Elektronen verursachte Streuung berücksichtigen zu können.
Besteht das zusammengesetzte Gitter aus gleichen Atomen, so kann man die Streuung durch die Elektronen und die Streuung durch die periodisch angeordneten Atome oder Ionen unabhängig voneinander berechnen und die Intensität der gestreuten Strahlung in zwei darauf zurückgehende, voneinander unabhängige Funktionen zerlegen. Bestimmen Sie auf Grund dessen die Intensität der Interferenzmaxima (1 0 0), (1 1 1), (2 1 0), (3 0 0) eines kubisch-raumzentrierten Gitters, das aus identischen Kristallbausteinen besteht.

Lösung:

Die in der Elementarzelle enthaltenen r Bausteine seien bezüglich ihrer Lage durch die Vektoren

$$\boldsymbol{a}_\nu = u_\nu \boldsymbol{a}_1 + v_\nu \boldsymbol{a}_2 + w_\nu \boldsymbol{a}_3 \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, r) \tag{1}$$

bestimmt. Die Interferenzmaxima der Untergitter, d. h. der von den einzelnen Bausteinen gestreuten Strahlung, folgen wie beim einfachen Gitter aus den LAUEschen Interferenzbedingungen (1.2./1) bis (1.2./3). Dabei ist die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ zwischen den Untergittern zu berücksichtigen.
Es bezeichne

$$f_\nu = f_\nu(h_1, h_2, h_3)$$

die Amplitude der von den Netzebenen $(h_1 h_2 h_3)$ des ν-ten Untergitters gestreuten Strahlung,

$$F = F(h_1, h_2, h_3)$$

die Amplitude der von den $(h_1 h_2 h_3)$-Netzebenen sämtlicher Untergitter des zusammengesetzten Gitters gestreuten Strahlung. $\Delta\varphi_\nu$ sei der Phasenunterschied, den Strahlen, die am ν-ten Untergitter gestreut werden, gegenüber Strahlen aufweisen, deren Streuung an den Koordinatenursprungspunkten der Elementarzellen erfolgt. Mit diesen Bezeichnungen folgt

$$F = F(h_1, h_2, h_3) = \sum_\nu f_\nu e^{i\Delta\varphi_\nu}. \tag{2}$$

F wird als **Strukturamplitude** bezeichnet.
Die Phasendifferenz folgt aus

$$\Delta\varphi_\nu = \frac{2\pi}{\lambda}\, \boldsymbol{a}_\nu (\boldsymbol{n}_0 - \boldsymbol{n}). \tag{3}$$

Hierin können wir (1) einsetzen und erhalten

$$\Delta\varphi_\nu = \frac{2\pi}{\lambda}\, (u_\nu \boldsymbol{a}_1 + v_\nu \boldsymbol{a}_2 + w_\nu \boldsymbol{a}_3) \cdot (\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0). \tag{4}$$

Auf Grund der LAUEschen Interferenzbedingungen (1.2./1) bis (1.2./3) ergibt sich weiter

$$\Delta\varphi_\nu = 2\pi(h_1 u_\nu + h_2 v_\nu + h_3 w_\nu). \tag{5}$$

Die Intensität der gestreuten Strahlung wird durch den Strahlenfaktor

$$FF^* = |F(h_1, h_2, h_3)|^2$$

bestimmt. Wir setzen (5) in (2) ein und bilden den Ausdruck FF^*, wobei F^* den konjugiert komplexen Wert von F bezeichnet. Es folgt

$$FF^* = \left|\sum_{\nu=1}^{r} f_\nu \cos 2\pi(h_1u_\nu + h_2v_\nu + h_3w_\nu)\right|^2 + \left|\sum_{\nu=1}^{r} f_\nu \sin 2\pi(h_1u_\nu + h_2v_\nu + h_3w_\nu)\right|^2. \tag{6}$$

Wird das zusammengesetzte Glied von gleichen Kristallbausteinen gebildet, so gilt

$$f_1 = f_2 = \cdots = f. \tag{7}$$

Man kann daher im Falle gleicher Kristallbausteine

$$FF^* = f^2 \left[\left|\sum_{\nu=1}^{r} \cos 2\pi(h_1u_\nu + h_2v_\nu + h_3w_\nu)\right|^2 + \left|\sum_{\nu=1}^{3} \sin 2\pi(h_1u_\nu + h_2v_\nu + h_3w_\nu)\right|^2\right] \tag{8}$$

schreiben

Faßt man das kubisch-raumzentrierte Gitter als aus zwei einfachen kubischen Gittern zusammengesetzt auf (vgl. 1.1.2.), so ergeben sich für u_ν, v_ν, w_ν die Werte

$$u_1 = 0, \quad v_1 = 0, \quad w_1 = 0; \quad u_2 = \frac{1}{2}, \quad v_2 = \frac{1}{2}, \quad w_2 = \frac{1}{2}.$$

Damit folgt

$$|F(h_1, h_2, h_3)|^2 = FF^* = |f|^2 \left[|1 + \cos \pi(h_1 + h_2 + h_3)|^2 + |\sin \pi\,(h_1 + h_2 + h_3)|^2\right]. \tag{9}$$

Für die MILLERschen Indizes (1 0 0), (2 1 0), (3 0 0) ist $h_1 + h_2 + h_3$ ungerade. Daher folgt

$$\cos \pi(h_1 + h_2 + h_3) = -1, \qquad \sin \pi(h_1 + h_2 + h_3) = 0$$

und somit

$$FF^* = 0. \tag{10}$$

Im kubisch-flächenzentrierten Gitter, das aus identischen Kristallbausteinen besteht, sind die Interferenzmaxima, für die die Summe der MILLERschen Indizes ungerade ist, also (1 0 0), (1 1 1), (3 0 0), ..., nicht zu beobachten. Die Intensität dieser Beugungsmaxima ist Null.

A Aufgaben

A 1.2.1. Welche Röntgenwellen liefern bei der Beugung durch einen Silberkristall Beugungsmaxima ($a = 0{,}408$ nm)? Geben Sie die fünf längsten Wellen für $g_3 = -1$ an. Der einfallende Strahl habe die Richtung [1 0 0].

A 1.2.2. In einem kubischen Kristall schneidet eine Netzebene die Basisachsen so, daß die Abschnitte $x_s = a$, $y_s = -a$, $z_s = 2a$ entstehen. Bestimmen Sie die MILLERschen Indizes dieser Fläche.

A 1.2.3. Bestimmen Sie die Richtungscosinus der Flächennormalen auf der durch die MILLERschen Indizes (1 $\bar{3}$ 5) bestimmten Netzebene bei einem kubischen Gitter.

A 1.2.4. Welche Abstände haben die Netzebenen (1 $\bar{3}$ 5) in Silber ($a = 0{,}408$ nm)?

A 1.2.5. Wie lauten die MILLERschen Indizes der y,z-Ebene?

A 1.2.6. Bestimmen Sie die Glanzwinkel, für die Licht der Wellenlänge $\lambda = 0{,}250$ nm an einem Silberkristall gebeugt wird.

A 1.2.7. Bestimmen Sie die Wellenlänge der DE-BROGLIEschen Welle eines Elektrons, das durch ein elektrisches Feld der Spannung 100 V beschleunigt wird.

A 1.2.8. Ein Elektron wird durch ein elektrisches Feld mit der Spannung 100 V beschleunigt und fällt danach auf Aluminium. Die Reflexion an der (1 1 0)-Ebene ergibt einen Bildpunkt, den man unter dem Glanzwinkel $\vartheta = 7{,}7°$ beobachtet. Berechnen Sie daraus das Potential der Elektronen in Aluminium. Wie groß ist die Brechzahl?

A 1.2.9. Treffen α-Strahlen auf Berylliumkerne, so entstehen neben Kohlenstoffkernen Neutronen, die eine Anfangsgeschwindigkeit von $4{,}7 \cdot 10^6$ m s^{-1} haben. Geben Sie ihre DE-BROGLIEsche Wellenlänge an und vergleichen Sie diese mit den Abmessungen in einem Kristallgitter. Die Neutronenmasse beträgt $m_n = 1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg.

A 1.2.10. Welche kinetische Energie (in eV) und welche Geschwindigkeit dürfen Neutronen nicht überschreiten, wenn ihre DE-BROGLIEsche Wellenlänge nicht kleiner als 0,1 nm, d. h. mindestens in der Größenordnung der Gitterkonstanten, sein soll?

A 1.2.11. Bestimmen Sie für Nickel den Glanzwinkel, für den die Reflexion von Neutronenstrahlen an der (1 1 1)-Ebene einen Bildpunkt ergibt, wenn die DE-BROGLIEsche Wellenlänge a) 0,1 nm, b) 0,0001 nm beträgt ($W_{pot} = -16$ eV, Werte nach Tab. 1.1.1).

A 1.2.12. Untersuchen Sie die Strukturamplitude für das kubisch-flächenzentrierte Gitter und bestimmen Sie die Reflexionsebenen mit der Strukturamplitude Null. Wie liegen die Verhältnisse für die Ebenen (1 1 0) und (1 1 1)?

2. Mechanische und thermische Eigenschaften idealer Kristalle

2.1. Kräfte und Bindungsenergien

E Einführung

Wechselwirkungskräfte und Gitterpotential

Die physikalischen Eigenschaften eines Kristalls hängen nicht nur von der geometrischen Struktur des Kristallaufbaus, sondern im gleichen Maße von den zwischen den Bausteinen auftretenden Wechselwirkungskräften ab. Sie besitzen, wie sich allgemein beweisen läßt, ein Potential

$$U = U(r). \tag{1}$$

Es ist in der Regel auf ein Kilomol des Kristalls bezogen und kann als Funktion des Abstandes r zwischen zwei benachbarten Kristallbausteinen dargestellt werden. Für die Wechselwirkungsenergie eines herausgegriffenen Teilchens schreibt man

$$\varepsilon = \varepsilon(r). \tag{1a}$$

Sie hängt mit dem Gitter- bzw. Kristallpotential gemäß

$$U = N_0 \varepsilon(r) \tag{1b}$$

zusammen, wobei N_0 die Anzahl der Kristallbausteine je Kilomol angibt. Die im Kristall wirkenden Kräfte lassen sich somit auf die Betrachtung zweier Bausteine O und A zurückführen. Für die zwischen ihnen wirkenden Kräfte erhält man

$$\boldsymbol{F} = -\text{grad}\, \varepsilon(r) = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}r} \frac{\boldsymbol{r}}{r}. \tag{2}$$

Darin bedeutet $\boldsymbol{r}$ den Vektor vom Baustein O zum betrachteten Baustein A (vgl. Bild 2.1.1).

Im Falle

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} > 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}r} > 0 \tag{3}$$

sind $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{r}$ einander entgegen gerichtet. Wachsendes Potential mit wachsendem Abstand der Kristallbausteine kennzeichnet daher **Anziehungskräfte** innerhalb des Kristalls. Dagegen werden **Abstoßungskräfte** durch ein mit wachsendem Abstand fallendes Potential

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} < 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}r} < 0 \tag{4}$$

charakterisiert. **Stabiles Gleichgewicht** besteht, wenn das Kristallpotential ein Minimum annimmt:

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} = 0, \quad \frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}r^2} > 0. \tag{5}$$

Sollen die Atome oder Ionen einen stabilen Kristall bilden, so muß ihr Wechselwirkungspotential $U(r)$ ein Minimum nach Kurve *3* in Bild 2.1.1 aufweisen: Für kleine Abstände r überwiegt die Abstoßung, für große die Anziehung; dazwischen befindet sich der Gleichgewichtsabstand $r = r_0$ mit dem Potentialminimum.

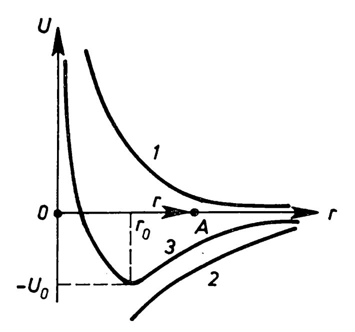


Bild 2.1.1. Potential der Wechselwirkungskräfte.
1 Abstoßungspotential, *2* Anziehungspotential, *3* Lennard-Jones-Potential aus anziehendem und abstoßendem Term

Ein Potential der Form *3* nach Bild 2.1.1 kann durch einen anziehenden und einen abstoßenden Term aufgebaut werden. Nach Lennard-Jones geht man zur Darstellung des **Gitterpotentials** von dem Ansatz

$$\boxed{U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}} \tag{6}$$

aus. A, B, m, n sind darin positive Parameter. Der erste Summand charakterisiert die Anziehung, der zweite die Abstoßung. Da für kleine Abstände $r < r_0$ die Abstoßung überwiegen muß, folgt

$$\boxed{n > m}\,. \tag{7}$$

Die Parameter A und B sind über den **Gleichgewichtsabstand** $r = r_0$ miteinander verknüpft. Nach (5) muß die Beziehung

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0} = 0 \tag{5a}$$

bestehen, woraus

$$B = \frac{m}{n} r_0^{n-m} \tag{5b}$$

folgt. Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Teilchen wird daher vielfach in der Form

$$-4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n\right] \tag{6a}$$

dargestellt. Der Kristallparameter σ kann aus dem Gleichgewichtsabstand r_0 bestimmt werden, während der Kristallparameter ε aus der **Gitter-** bzw. **Bindungsenergie** $U_0 = U(r_0)$ hervorgeht. U_0 ist negativ.
Das Abstoßungspotential

$$U_{\mathrm{ab}} = \frac{B}{r^n} \tag{8a}$$

wird in erster Linie durch die wechselseitige Durchdringung der Elektronenhüllen verursacht. Von den Atomkernen gehen Kräfte aus, die abstoßend oder, wie die Quantentheorie für bestimmte Bindungszustände zeigt, als Folge von Austauscheffekten anziehend wirken können. Beispiel für eine hierdurch bedingte starke gegenseitige Anziehung ist das Wasserstoffmolekül H_2, bei dem die Elektronen gleichzeitig beiden Atomen angehören (vgl. Beispiel 2.1.3).
Das Potential der gegenseitigen Anziehung

$$U_{\mathrm{an}} = -\frac{A}{r^m} \tag{8b}$$

wird verursacht durch

1. Ionenbindung (heteropolare bzw. elektrovalente Bindung),
2. kovalente Bindung (homöopolare Bindung bzw. Atombindung),
3. Metallbindung,
4. VAN-DER-WAALSsche Bindung.

Die meisten in Kristallen bestehenden Bindungen sind Mischzustände zwischen diesen vier Bindungstypen.

Ionenbindung

Ionenbindung M^+X^- tritt vorwiegend bei Alkalihalogenid-Kristallen, insbesondere NaCl, KCl, CsCl auf. Die Kristallbausteine werden von positiv geladenen Kationen

M^+, z. B. Natriumionen Na^+, und negativ geladenen Anionen X^-, z. B. Chlorionen Cl^-, gebildet.
Bei der Beurteilung der Stabilität eines Kristalls kommt der **Energiebilanz** die entscheidende Bedeutung zu. Die Entstehung von Ionen aus neutralen Atomen ist mit einem Energieumsatz verknüpft, der in die Energiebilanz eingeht:
Bei der Bildung eines Kations M^+ aus dem freien Atom M hat man die **Ionisierungsarbeit** J_M aufzuwenden (vgl. Tabelle 2.1.1). Die Bildung eines Anions X^- aus dem freien Atom X setzt im allgemeinen Energie frei, die als **Elektronenaffinität** E_X bezeichnet wird (vgl. Tabelle 2.1.1). Negative Elektronenaffinität, z. B. für Ne, bedeutet, daß die Anionenbildung eine Energieaufwendung erfordert.
Bei der Ionenbindung aus zwei elektrisch neutralen, freien Atomen wird in den meisten Fällen die Ionisierungsarbeit J_M nicht durch die Elektronenaffinität E_X gedeckt. Befinden sich die beiden Teilchen in einer derart großen Entfernung voneinander, daß Wechselwirkungskräfte vernachlässigt werden können, so ist im System aus Kation und Anion eine Energie gespeichert, die gleich der Differenz $J_M - E_X$ zwischen der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität ist. Sie ist aufzuwenden, wenn das System aus Kation und Anion wieder in zwei neutrale Atome zurückverwandelt werden soll.

Beispiel 2.1.1. Ionisierungsspannung und Elektronenaffinität

Für Natrium beträgt die Ionisierungsenergie nach Tabelle 2.1.1 $J_M = 5{,}09$ eV, für Chlor die Elektronenaffinität $E_X = 3{,}70$ eV. Das System aus den beiden Ionen Na^+ und Cl^- enthält daher, wenn sich beide in einem großen Abstand voneinander befinden, so daß Wechselwirkungskräfte vernachlässigt werden können, eine gespeicherte Energie von $J_M - E_X = 1{,}39$ eV.

Rücken die beiden Ionen zusammen, so treten Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen in Erscheinung. Die entgegengesetzten Ladungen führen bei Ionen mit Z Elementarladungen zu der elektrostatischen Anziehungskraft

$$\boldsymbol{F}_E = -\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\frac{\boldsymbol{r}}{r} \qquad (9a)$$

bzw. dem elektrostatischen Anziehungspotential

$$U_E = -\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (9)$$

Ihm wirkt das im wesentlichen von den Elektronenhüllen verursachte Abstoßungspotential (8a) entgegen. Im Gleichgewichtsabstand r_0 heben sich die aus den Potentialen abgeleiteten Anziehungs- und Abstoßungskräfte auf. Für $r > r_0$ überwiegt dagegen die Anziehung. Gegen sie ist eine Arbeit aufzuwenden, wenn man die Ionen voneinander trennt, den Kristall also in seine Ionenbestandteile zerlegt. Sie ist mit der Gitterenergie $U_0 = U(r_0) = -U_{MX}$ identisch (vgl. Tab. 2.1.2).

Born-Haberscher Kreisprozeß

Die Gitterenergie kann experimentell nicht unmittelbar gemessen werden. Ihre Bestimmung erfolgt über den **Born-Haberschen Kreisprozeß** (vgl. Bild 2.1.2).

Für den Zerfall des Kristalls MX in die Ionen M^+ und X^- ist die Gitterenergie $-U_{MX}$ aufzuwenden. Bei der Umwandlung der Ionen M^+ in neutrale Atome M wird die Ionisierungsenergie J_M frei, während die Umwandlung der Ionen X^- in die neutralen Atome X im allgemeinen eine Energieaufwendung erfordert. Sie entspricht der Elektronenaffinität E_X.

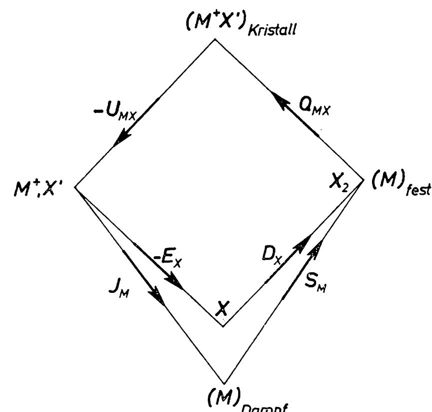


Bild 2.1.2. Born-Haberscher Kreisprozeß

Die neutralen Metallatome bleiben bei Zimmertemperatur nicht als Metalldampf erhalten, sondern schlagen sich als feste Substanz nieder. Dabei wird an die Umgebung die **Sublimationsenergie** S_M abgegeben. Der Prozeß der Bildung von Gasmolekülen X_2 aus den Atomen X bewirkt, daß die **Dissoziationsenergie** D_X frei wird.
Durch Reaktion des Gases X_2 mit dem Metall M entsteht, den Kreisprozeß vollendend, wieder der Kristall MX. Dabei wird die **Reaktionsenergie** Q_{MX} an die Umgebung abgeführt. Man erhält somit die Energiebilanzgleichung

$$\boxed{-U_{MX} + J_M - E_X + S_M + D_X + Q_{MX} = 0.} \tag{10}$$

In das System einfließende Energien sind negativ, ausfließende Energien positiv gerechnet.
Ionisierungsspannung und -energie lassen sich aus elektrischen Messungen genau bestimmen. Dagegen bestehen bei den Angaben über die Elektronenaffinität E_X größere Differenzen. Die Sublimationsenergie S_M und die Reaktionsenergie Q_M können durch thermochemische Untersuchungen bestimmt werden, während die Dissoziationsenergie D_X aus den Molekülspektren der Gase berechnet werden kann. Bei Kenntnis dieser Größen läßt sich die Gitterenergie $-U_{MX}$ aus (10) berechnen.

Beispiel 2.1.2. Born-Haberscher Kreisprozeß für Steinsalz

Die Ionisierungsenergie für Natrium beträgt nach Tab. 2.1.1 $J_M = 5{,}09$ eV/Atom. Umgerechnet erhält man 117,1 kcal mol^{-1} bzw. 490 kJ mol^{-1}. Für die Elektronenaffinität des Chlors folgen 85,1 kcal mol^{-1} = 356 kJ mol^{-1}. Als Sublimationsenergie des Natriums hat man 22,8 kcal mol^{-1} = 95 kJ mol^{-1}, als Dissoziationsenergie des Chlors 56,9 kcal mol^{-1} = 238 kJ mol^{-1} einzusetzen.

Bei der Rechnung ist zu berücksichtigen, daß zur Bildung eines Mols NaCl nur ein halbes Mol Cl_2 erforderlich ist. Die Bildungsenergie des Natriumchlorids beträgt $Q_{MX} = 99{,}4$ kcal mol^{-1} = 416 kJ mol^{-1}. Daraus erhält man nach (10) für die Gitterenergie

$$U_{MX} = (117{,}1 - 85{,}1 + 22{,}8 + 28{,}4 + 99{,}4) \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$= 182{,}6 \text{ kcal mol}^{-1} = 764 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$= (490 - 356 + 95 + 119 + 416) \text{ kJ mol}^{-1} = 764 \text{ kJ mol}^{-1},$$

d. h. $$U_0 = -182{,}6 \text{ kcal mol}^{-1} = 764 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Soll der Kristall **stabil** sein, so muß die Reaktionsenergie Q_{MX} positive Werte annehmen. Die Verbindung ist um so stabiler, je größer Q_{MX} ist. Nach (10) besteht die Voraussetzung für große Werte der Reaktionsenergie

$$Q_{MX} = U_{MX} - (J_M - E_X) - S_X - D_X \tag{11}$$

darin, daß die Gitterenergie U_{MX} den Energieaufwand für Ionisierung $J_M - E_X$, Sublimation S_M und Dissoziation D_X wesentlich übersteigt. Ionenkristalle besitzen in der Regel eine Gitterenergie, die um so größer ist, je kleiner der Abstand zwischen nächsten Nachbarn ist bzw. je größer die Ionenladungen sind (vgl. Tabelle 2.1.2). Auf Grund ihrer starken Bindungskräfte zeigen sie nur eine geringe Kompressibilität.

Kovalente Bindung

Bei der kovalenten Bindung gehören Elektronen gleichzeitig mehreren Atomen an. Sie tritt zwischen Atomen auf, die ein Elektronenpaar mit zwei antiparallelen Spins bilden können (vgl. Bild 2.1.3), z. B. zwischen zwei Wasserstoffatomen bei der

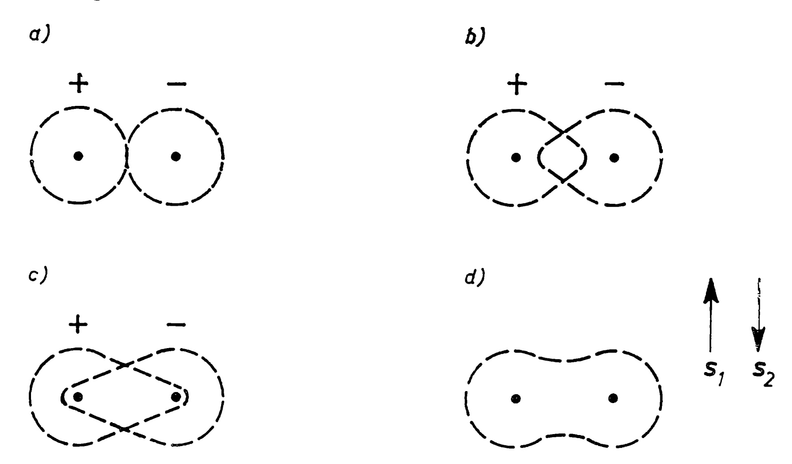


Bild 2.1.3. Elektronenbahnen bei Übergangszuständen zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung.

a) ideale Ionenbindung
b) Übergangszustand mit überwiegender Ionenbindung
c) Übergangszustand mit überwiegender Kovalenzbindung
d) ideale Kovalenzbindung

Bildung des Wasserstoffmoleküls H_2. Eine quantitative Erklärung der kovalenten Bindung ist nur durch quantentheoretische Überlegungen möglich. Die klassische Physik versagt.
Für die kovalente Bindung zwischen zwei Atomen ist allein die Möglichkeit, ein Elektronenpaar mit zwei antiparallelen Spins zu bilden, maßgeblich, nicht die tatsächliche Existenz der beiden Elektronen. Kovalente Bindung tritt daher auch bei einfach ionisierten Molekülen mit nur einem umlaufenden Elektron auf, z. B. bei einfach ionisierten Wasserstoffmolekülen.

Beispiel 2.1.3. Die kovalente Bindung des Wasserstoffs

Das einfach ionisierte Wasserstoffmolekül besteht aus zwei Protonen, die von einem Elektron umkreist werden. Die **Bindungsenergie** des einzelnen Elektrons an die beiden Protonen ist größer als die an eine positive Ladung beim H-Atom. Dagegen wirkt der Bindung an die beiden Protonen deren elektrostatische Abstoßung entgegen. Insgesamt überwiegt jedoch die Anziehung zwischen dem Elektron und den Protonen.
Beim **einfach ionisierten** Wasserstoffmolekül H_2^+ beträgt die Bindungsenergie zwischen den Kernen 2,65 eV. Wird sie aufgebracht, so zerfällt das ionisierte Molekül in ein elektrisch neutrales Wasserstoffatom und ein Wasserstoffion.
Für das **neutrale Wasserstoffmolekül** ist die Bindungsenergie zwischen den Kernen gleich 4,48 eV. Dabei kommt die geringe Abstoßung zwischen den beiden umlaufenden Elektronen zur Wirkung.

Bei einwertigen Elementen, z. B. Natrium oder Chlor, lassen sich durch Kovalenzbindung jeweils nur zwei Atome miteinander koppeln. Im Kristallgitter solcher Substanzen stellen daher andere Kräfte die Verbindung untereinander her. Dagegen treten keine Strukturen aus einwertigen Elementen mit einheitlichem Bindungscharakter auf.
Auch bei zweiwertigen Elementen, wie z. B. Sauerstoff, bauen die Atome zwar geschlossene Ringe und Ketten auf. Strukturen mit einheitlicher Kovalenzbindung sind jedoch nicht bekannt. Dagegen ergibt sich diese Möglichkeit aus der Elektronenkonfiguration für die Elemente der vierten Gruppe (Kohlenstoff, Silizium, Germanium) des Periodensystems der Elemente sowie für Verbindungen zwischen drei- und fünfwertigen Elementen, z. B. für GaAs und InSb (vgl. A 2.1.4).

Beispiel 2.1.4. Kovalente Bindung des Kohlenstoffs

Das Kohlenstoffatom C tritt in chemischen Verbindungen im **angeregten Zustand** $(1s)^2\,(2s)^1\,(2p)^3$ auf, d. h., es befinden sich zwei Elektronen im 1s-Zustand (Hauptquantenzahl $n = 1$, Nebenquantenzahl $l = 0$), ein Elektron im 2s-Zustand ($n = 2$, $l = 0$), drei Elektronen im 2p-Zustand ($n = 2$, $l = 1$). Der normale Zustand atomaren Kohlenstoffs ist dagegen nach Tab. 2.1.6 durch $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^3$ gekennzeichnet.
Die Spins der beiden Elektronen im 1s-Zustand müssen auf Grund des **Pauli-Prinzips** antiparallel sein und kommen daher für eine Elektronenpaarbildung mit Elektronen anderer Atome nicht in Frage. Dagegen sind die vier Elektronen im 2s-Zustand bzw. 2p-Zustand in ihren vier Quantenzahlen n, l, m, s nicht abgesättigt: für das Elektron im 2s-Zustand ist $m = 0$, s kann gleich $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ sein. Die Elektronen im 2p-Zustand können die magnetischen Quanten-

zahlen $m = +1, 0, -1$ annehmen, für jeden dieser Zustände kommen die Spinquantenzahlen $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ in Frage.
Im angeregten Zustand sind daher **vier Elektronenpaarbildungen** mit anderen Atomen möglich: Kohlenstoff tritt in Verbindungen vierwertig in Erscheinung, und zwar im angeregten Zustand. Der Diamantkristall besteht aus C-Atomen im Zentrum je eines Tetraeders, dessen Ecken ebenfalls mit C-Atomen besetzt sind (vgl. Bild 1.1.7).

Wie aus Beispiel 2.1.3 hervorgeht, liegt die Bindungsenergie bei der Kovalenzbindung in der gleichen Größenordnung wie bei der Ionenbindung. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Härte, Festigkeit, Schmelztemperatur, thermische Ausdehnung, treten zwischen Ionengittern und Gittern mit kovalenter Bindung daher keine wesentlichen Unterschiede auf. Sowohl bei homöopolaren als auch bei heteropolaren Bindungen variieren die mechanischen Eigenschaften innerhalb weiter Grenzen.

Metallbindung

Bei der metallischen Bindung gehören Valenzelektronen dem Kristall **als Ganzes** an, in dem sie sich frei bewegen können. Sie sind nicht mehr, wie bei der Kovalenzbindung, speziellen Atomgruppen zugeordnet. Metallbindung tritt bei Elementen auf, in deren äußerer Schale nur wenig Elektronen enthalten sind, z. B. bei Silber (1), Kupfer (1), Natrium (1), Kalium (1), Eisen (2), Nickel (2) (vgl. Tabelle 2.1.6). Sie besitzen auf Grund dessen charakteristische physikalische Eigenschaften: große elektrische und Wärmeleitfähigkeit, große Absorption gegenüber elektromagnetischen Wellen, große Plastizität.
Nach dem Modell des Metalls von Drude besteht dieses aus einer regelmäßigen Anordnung positiv geladener Ionen, zwischen denen sich die Valenzelektronen als Elektronengas ausbreiten und frei bewegen.
Das Elektronengas verhält sich nach den Gesetzen der Fermi-Dirac-Statistik (vgl. 3.3.). Die Bindung wird somit durch die kollektive Anziehung zwischen den positiv geladenen Metallionen des Gitters und dem elektrisch negativen Elektronengas bewirkt. Sie ist wie die Ionenbindung kugelsymmetrisch und wirkt nach allen Richtungen gleichmäßig. Bei metallischen Strukturen besteht daher, wie bei der Ionenbindung, die Tendenz nach möglichst dichten Packungen.

Van-der-Waalssche Kräfte

In Atomen und Molekülen sind die elektrischen Ladungen nicht starr an einen bestimmten Platz gebunden, sondern bewegen sich periodisch. Das nach außen hin elektrisch neutrale Atom oder Molekül stellt bei genauerer Betrachtung einen **Dipol** mit veränderlichem elektrischem Moment, d. h. einen **Oszillator**, dar.
Sind zwei solche Oszillatoren nahe benachbart, so tritt zwischen ihren elektrischen Ladungen eine Wechselwirkung auf. Als Folge davon werden Kräfte ausgelöst, die man als **van-der-Waalssche** bzw. **Dispersionskräfte** bezeichnet. Sie können aus der Änderung der Gesamtenergie gegenüber dem Zustand völliger Trennung abgeleitet werden.

Nach Untersuchungen von LONDON ist das Wechselwirkungspotential VAN-DER-WAALSscher Kräfte der sechsten Potenz des Abstandes entgegengesetzt proportional:

$$U_{\mathrm{vdW}} = \frac{\mathrm{const}}{r^6}. \tag{12}$$

VAN-DER-WAALSsche Kräfte sind in sämtlichen Kristallen vorhanden. Ihre Intensität ist jedoch gering, so daß sie bei der Berechnung der Anziehungskräfte vielfach vernachlässigt werden können. Ausschließlich auf VAN-DER-WAALSschen Kräften beruhen die Bindungskräfte in **kristallisierten Edelgasen.** Die geringe Intensität dieser Kräfte (vgl. Tabelle 2.1.2) wirkt sich hier in Eigenschaften wie geringer Härte, niedrigem Schmelzpunkt und großer thermischer Ausdehnung aus.



Probleme

2.1.1. Madelung-Konstante

Berechnen Sie die Bindungsenergie für ein Ion im Steinsalzkristall NaCl, wenn nur die elektrostatischen Kräfte berücksichtigt werden. Der Abstand nächster Nachbarn im Steinsalzkristall ist gleich der halben Gitterkonstanten.

Lösung:

Im kubischen Gitter des Steinsalzkristalls wechseln positive Natriumionen mit negativen Chlorionen. Hierdurch werden auf ein herausgegriffenes Ion abwechselnd Anziehungs- und Abstoßungskräfte ausgeübt. Die Entfernungen zwischen den einzelnen Ionenschwerpunkten sind durch das Gleichgewicht dieser Kräfte bestimmt. Andere Kräfte, die bei der Bindung des Ionengitters mitwirken, können in erster Näherung unberücksichtigt bleiben.
Der elektrostatische Anteil der Gitterenergie des Ionengitters wird in der Form

$$U = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (i \neq j) \tag{1}$$

geschrieben. Die Summierung erstreckt sich sowohl bezüglich i als auch bezüglich j über alle Ionen des Gitters. Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist zu setzen, da bei der Summierung jedes Paar zweimal auftritt, aber nur einmal gezählt werden darf.
Beim einfachen kubischen Gitter des Steinsalzkristalls beträgt der Abstand zwischen nächsten Nachbarn

$$r_0 = \frac{a}{2} \tag{2}$$

(vgl. Bild 1.1.6). Sie haben entgegengesetzte elektrische Ladungen. Die übernächsten Nachbarn, die die gleiche Ladung wie das betrachtete Ion tragen, befinden sich im Abstand

$$r_1 = \frac{a}{2}\sqrt{2} = \sqrt{2}\, r_0. \tag{3}$$

Bei den drittnächsten Nachbarn ist die Ladung wieder entgegengesetzt, ihr Abstand vom betrachteten Ion beträgt

$$r_2 = \frac{a}{2} \sqrt{3} = \sqrt{3}\, r_0. \tag{4}$$

Allgemein haben die n-ten Nachbarn des herausgegriffenen Ions mit der Ladung q den Abstand

$$r_{n-1} = \frac{a}{2} \sqrt{n} = \sqrt{n}\, r_0 \tag{5}$$

und tragen die Ladung

$$q_{n-1} = (-1)^n q. \tag{6}$$

q ist hier gleich dem positiven oder negativen Wert der Elementarladung e.
Die Bestimmung der Zahl n-ter Nachbarn erfordert beim einfachen kubischen Gitter, die Zahl möglicher Lösungen für die Gleichungen

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \qquad (r^2 = 1, 2, 3, \ldots) \tag{7}$$

mit ganzzahligen Werten x, y, z zu bestimmen. Man erhält z. B. für $r = 1$ die Lösungen

$$1, 0, 0;\ 0, 1, 0;\ 0, 0, 1;\ -1, 0, 0;\ 0, -1, 0;\ 0, 0, -1,$$

d. h. sechs nächste Nachbarn:

$$z_1 = 6. \tag{8a}$$

Ebenso erhält man

$$z_2 = 12, \quad z_3 = 8, \quad z_4 = 6, \quad z_5 = 24, \quad z_6 = 24. \tag{8}$$

Enthält der Kristall N_0 Kationen und N_0 Anionen, so ergibt sich nach (1) für die gesamte elektrostatische Gitterenergie

$$U = -\frac{\alpha N_0 Z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}, \tag{9}$$

bezogen auf ein Ion

$$\varepsilon = -\frac{\alpha Z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_0}. \tag{10}$$

Darin heißt

$$\alpha = \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \pm \cdots \tag{11}$$

die MADELUNG-Konstante des Steinsalzgitters. Die Reihe (11) konvergiert, jedoch sehr langsam. Zur Vereinfachung der Berechnung werden die Ladungen geeignet zusammengefaßt, so daß fast neutrale Ladungsgruppen entstehen (vgl. A 2.1.11). Für den Steinsalzkristall erhält man bei Fortführung der Reihe schließlich die MADELUNG-Konstante

$$\alpha = 1{,}7476.$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt aus (10) für die elektrostatische Bindung eines Ions

$$\varepsilon = -\frac{1{,}75 \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}{8 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 2{,}82 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}\,\mathrm{eV} = -4{,}46\,\mathrm{eV}.$$

2.1.2. Gitterenergie und Kompressibilität des Ionenkristalls

Die Wechselwirkung der Elektronenschalen benachbarter Ionen wird im Kristallpotential durch einen Abstoßungsterm der Form $\frac{b}{r^n}$ berücksichtigt. n liegt für die verschiedenen Kristalle zwischen 5 und 15. Für den Steinsalzkristall ist $n = 8{,}9$. Die Wirkung des Zusatzterms klingt daher mit zunehmender Entfernung rasch ab.
Bestimmen Sie die Gitterenergie des Steinsalzkristalls unter Berücksichtigung des Abstoßungsterms. Leiten Sie eine Formel für die Kompressibilität $\varkappa$ des Kristalls ab und berechnen Sie diese. Die MADELUNG-Konstante ist für NaCl mit $\alpha = 1{,}75$ einzusetzen; die Gitterkonstante beträgt $a = 0{,}564$ nm.

Lösung:

Das Potential eines Ions ist durch

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\pm\frac{Z^2e^2}{r} + \frac{b}{r^n}\right)$$

gegeben. Das positive Vorzeichen gilt für abstoßende Kräfte, d. h. für gleiche Ladungen, das negative für ungleiche elektrische Ladungen.
Durch Summierung über die Wechselwirkung sämtlicher Ionen folgt für das Gitterpotential des aus $2N_0$ Ionen bestehenden Kristalls

$$U = -\frac{1}{2}\cdot\frac{2N_0}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\alpha Z^2e^2}{r} - \frac{B}{r^n}\right). \tag{1}$$

Die Größe B kann aus dem kleinsten Abstand zweier Ionen bestimmt werden, für den das Gitterpotential ein Minimum annimmt:

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)_{r_0} = 0. \tag{2}$$

Es ergibt sich

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)_{r_0} = \frac{N_0}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\alpha Z^2e^2}{r_0{}^2} - \frac{nB}{r^{n+1}}\right) = 0, \tag{3}$$

woraus folgt

$$B = \frac{\alpha Z^2e^2}{n}\,r_0{}^{n-1}. \tag{4}$$

Wir setzen (4) in (1) ein und erhalten

$$\boxed{U_0 = -\frac{N_0}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha Z^2 e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)}. \tag{5}$$

Zu einem Elementarwürfel des Steinsalzkristalls gehören nach 1.1.1. acht Ionen. Das von $2N_0$ eingenommene Volumen eines Kilomols ist daher

$$V_0 = \frac{2N_0a^3}{8} = \frac{N_0a^3}{4}. \tag{6}$$

Durch einen allseitig wirkenden Druck P wird das Volumen des Kristalls verringert, und man erhält

$$V = \frac{1}{4}N_0a^3(1-\delta)^3, \tag{7}$$

wobei δ die relative Längenänderung angibt. Der äußere Druck bewirkt somit eine Veränderung der Kantenlänge des Elementarwürfels von a auf $a(1-\delta)$. Da $\delta \ll 1$ ist, kann an Stelle von (7) auch

$$V = \frac{1}{4}N_0a^3(1-3\delta) \tag{8}$$

gesetzt werden.
δ ist eine vom äußeren Druck abhängige Größe. Nach (7) und (8) kann man unter der Voraussetzung $\delta \ll 1$ schreiben:

$$\Delta V = \frac{1}{4}N_0a^3\,\Delta(1-\delta)^3 = -\frac{3}{4}N_0a^3\,\Delta\delta. \tag{9}$$

Die Kompressibilität $\varkappa$ eines Stoffes gibt die relative Volumenänderung in Abhängigkeit von der Druckänderung bei konstanter Temperatur an:

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{10}$$

Bezeichnet $\Delta P = P$ den gesamten äußeren Druck und gibt ΔV die hierdurch bewirkte Volumenänderung an (vgl. Bild 2.1.4), so kann (10) durch

$$\varkappa = -\frac{\Delta V}{PV_0} \tag{11}$$

ersetzt werden.
Nach (8) und (6) ergibt sich

$$\boxed{\varkappa = \frac{3\delta}{P}}. \tag{12}$$

Mit dem Zusammendrücken des Gitters ist eine Erhöhung der Gitterenergie verbunden. Hierfür erhält man in Verbindung mit (9)

$$\Delta U(P) = -P\,\Delta V = \frac{3}{4}\,PN_0a^3\,\Delta\delta. \tag{13}$$

Andererseits kann die Gitterenergie nach (1) berechnet werden. Setzt man in (1)

$$r = r(P) = r_0(1 - \delta) \tag{14}$$

als Abstand zwischen nächsten Nachbarn bei der Einwirkung eines äußeren Druckes P ein, so folgt

$$U(P) = -\frac{N_0}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\alpha Z^2e^2}{r_0[1-\delta]} - \frac{B}{r_0^n[1-\delta]^n}\right). \tag{15}$$

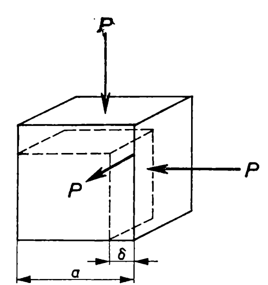


Bild 2.1.4. Relative Längenänderung δ durch äußeren Druck infolge der Kompressibilität $\varkappa$ des Kristalls

Hieraus kann analog (4) B eliminiert werden, indem das Verschwinden der ersten Ableitung für $r = r_0(1 - \delta)$ berücksichtigt wird. Damit erhält man

$$U(P) = -\frac{N_0}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{\alpha Z^2e^2}{r_0}\left(\frac{1}{1-\delta} - \frac{1}{n(1-\delta)^n}\right). \tag{16}$$

Durch Reihenentwicklung und Berücksichtigung der Glieder bis zur zweiten Ordnung folgt

$$U(P) = -\frac{N_0}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{\alpha Z^2e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n} - \frac{n-1}{2}\,\delta^2\right). \tag{17a}$$

Den Energieanteil

$$\boxed{U_\mathrm{E} = \frac{N_0\alpha Z^2e^2(n-1)}{8\pi\varepsilon_0r_0}\,\delta^2} \tag{17}$$

definiert man als **Elastizitätsenergie**. Sie ist auf ein Kilomol bezogen.
Eine Veränderung des Druckes wirkt sich auf die Größe δ und damit auf die Gitterenergie aus. Hierfür ergibt sich nach (17) bzw. (17a)

$$\Delta U = \Delta U_\mathrm{E} = \frac{N_0\alpha Z^2e^2(n-1)\,\delta\,\Delta\delta}{4\pi\varepsilon_0r_0}. \tag{18}$$

Aus dem Vergleich von (13) und (18) folgt

$$\delta = \frac{3\pi\varepsilon_0 P a^3 r_0}{\alpha Z^2 e^2 (n-1)}. \tag{19}$$

In Verbindung mit (12) ergibt sich damit für die Kompressibilität

$$\boxed{\varkappa = \frac{9\pi\varepsilon_0 a^3 r_0}{\alpha Z^2 e^2 (n-1)}}. \tag{20}$$

Für die Elastizitätsenergie erhält man nach (17a) und (20)

$$\boxed{U_\mathrm{E} = \frac{9}{8}\,\frac{N_\mathrm{A} a^3 \delta^2}{\varkappa}}. \tag{21}$$

Bezieht man die Elastizitätsenergie auf die Volumeneinheit, so ergibt sich

$$\overline{U}_\mathrm{E} = \frac{9}{2}\,\delta^2\,\frac{1}{\varkappa}. \tag{22}$$

Gleichung (20) kann nach n aufgelöst und damit über die Messung der Kompressibilität $\varkappa$ das Abstoßungspotential infolge der Wechselwirkung zwischen den Elektronenschalen bestimmt werden.
Für den Steinsalzkristall ist $r_0 = \frac{a}{2}$, $Z = 1$. Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir daher

$$\varkappa = \frac{9\pi \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot (0{,}564 \cdot 10^{-9})^4}{2 \cdot 1{,}75 \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 7{,}9}\ \mathrm{m^2 N^{-1}} = 3{,}6 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{m^2\,N^{-1}}.$$

Für die Gitterenergie, bezogen auf ein Kilomol, folgt aus (5)

$$U = \frac{2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 1{,}75 \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 0{,}564 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{8{,}9}\right)\ \mathrm{J\,kmol^{-1}}$$
$$= 7{,}63 \cdot 10^8\ \mathrm{J\,kmol^{-1}} = 182\ \mathrm{kcal\,mol^{-1}}.$$

Der Meßwert über den BORN-HABERschen Kreisprozeß für die Gitterenergie des Steinsalzes beträgt 182,6 kcal mol^{-1}. Aus dieser Übereinstimmung kann entsprechend dem zugrunde gelegten Modell auf eine beim Steinsalz überwiegend vorhandene Ionenbindung geschlossen werden.

2.1.3. Gitterenergie des Van-der-Waals-Kristalls

Xenon hat kfz-Struktur (kubisch-flächenzentriertes Gitter). Seine Gitterenergie beträgt 3,83 kcal mol^{-1} = 16,0 kJ mol^{-1}. Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn ist gleich 0,435 nm. Berechnen Sie daraus die Parameter in der Potentialdarstellung nach LENNARD-JONES.

Lösung:

Wir schreiben das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen des VAN-DER-WAALS-Kristalls nach (2.1.6a)

$$-4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n\right].$$

Hierin können wir $n = 12$, $m = 6$ einsetzen. Bezogen auf ein Kilomol mit $N = N_A$ Teilchen folgt als potentielle Energie des VAN-DER-WAALS-Kristalls

$$U = -2N_A\varepsilon \left[\sum_{i,j} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 - \sum_{i,j} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12}\right]. \tag{1}$$

Die Abstände r_{ij} zwischen einem herausgegriffenen Atom i und seinem Nachbarn j können in der Form

$$r_{ij} = r_0 P_{ij} \tag{2}$$

dargestellt werden. r_0 bedeutet den Abstand zweier nächster Nachbarn. Es ist für das kubisch-flächenzentrierte Gitter mit der Gitterkonstanten durch

$$r_0 = \frac{1}{2} \sqrt{2}\, a \tag{3}$$

verknüpft.
Durch die Laufzahl j werden nacheinander sämtliche Atome durchlaufen, die das i-te Atom umgeben. $r_0 P_{ij}$ nimmt dabei nacheinander sämtliche Abstände ein, die im Kristall zwischen zwei Gitterbausteinen auftreten, beginnend mit $r_{ij} = r_0$, d. h. $P_{ij} = 1$.
Summiert über sämtliche Kristallbausteine folgt für den kfz-Kristall

$$\sum_j \left(\frac{1}{P_{ij}}\right)^n = \sum_j P_{ij}^{-12} = 12{,}131, \tag{4}$$

$$\sum_j \left(\frac{1}{P_{ij}}\right)^m = \sum_j P_{ij}^{-6} = 14{,}454. \tag{5}$$

Beide Reihen konvergieren sehr schnell.
(4) und (5) werden in (1) eingesetzt, womit sich für das Potential

$$U = 2N_A\varepsilon \left(12{,}131 \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - 14{,}454 \frac{\sigma^6}{r_0^6}\right) \tag{6}$$

ergibt. Der kürzeste Abstand zweier Kristallbausteine ist durch das Minimum des Potentials bestimmt:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0. \tag{7}$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich, wenn gemeinsam auftretende Faktoren weggelassen werden,

$$12 \cdot 12{,}131 \frac{\sigma^{13}}{r_0^{13}} - 6 \cdot 14{,}454 \frac{\sigma^7}{r_0^7} = 0. \tag{8}$$

Daraus folgt

$$\boxed{\frac{r_0}{\sigma} = 1{,}09}. \tag{9}$$

Wir setzen diese Größe in (6) ein und erhalten für die Gitterenergie des VAN-DER-WAALS-Kristalls

$$U_0 = \frac{2N_A\varepsilon}{1{,}09^6} \left(\frac{12{,}131}{1{,}09^6} - 14{,}454\right)$$

bzw.

$$\boxed{U_0 = -8{,}60 N_A \varepsilon}.$$

Setzt man für U_0 den vorgegebenen Wert ein, so folgt, wenn nach dem Parameter ε aufgelöst wird,

$$\varepsilon = \frac{3{,}83 \cdot 10^3 \cdot 4{,}187 \cdot 10^3}{8{,}60 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}} \text{ J} = 3{,}10 \cdot 10^{-21} \text{ J}.$$

Für den Parameter σ ergibt sich aus (9)

$$\sigma = \frac{0{,}435}{1{,}09} \text{ nm} = 0{,}400 \text{ nm}.$$

2.1.4. Metallbindung

Silber besitzt nach Tabelle 1.1.1 ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 0{,}408$ nm. Bei der Metallbindung gehören die Valenzelektronen dem Metall als Ganzes an. Nach quantentheoretischen Untersuchungen liegt die größte Wahrscheinlichkeitsdichte für ihren Aufenthalt in der Mitte zwischen den positiven Metallionen. Man kann daher die Metallbindung genähert durch ein Strukturmodell deuten, bei dem sich positiv geladene Metallionen mit feststehenden Elektronen als den negativ geladenen Kristallbausteinen abwechseln. Berechnen Sie nach diesem Modell die MADELUNG-Konstante α des Silbers.

Lösung:

Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ befinden sich die Elektronen im Zustand idealer Ordnung: Sie besetzen, von unten beginnend, lückenlos die niedrigsten Energiezustände. Dabei gilt entsprechend der HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelation und dem PAULI-Prinzip: Jede Zelle des Phasenraumes hat die Größe

$$\Delta x \, \Delta y \, \Delta z \, \Delta p_x \, \Delta p_y \, \Delta p_z = h^3 \tag{1}$$

und ist von nicht mehr als zwei Elektronen besetzt. Ihre Spins sind einander entgegen gerichtet. Jede Zelle repräsentiert also zwei Quantenzustände.
Wir betrachten ΔN Elektronen in einem Volumen der Größe $\Delta V = \Delta x \, \Delta y \, \Delta z$. Bei idealer Ordnung sind sie im Impulsraum über eine Kugel mit dem Radius p_0 verteilt. Der mit Elektronen besetzte sechsdimensionale Phasenraum hat die Größe

$$\varphi = \Delta V \cdot \frac{4}{3} \pi p_0{}^3 = \frac{\Delta N}{2} h^3. \tag{2}$$

Durch Auflösen nach dem Radius p_0 erhalten wir

$$p_0 = h \sqrt[2]{\frac{3}{8\pi} \frac{\Delta N}{\Delta V}}. \tag{3}$$

Darin bedeutet

$$\frac{\Delta N}{\Delta V} = \bar{N} \tag{4}$$

die Elektronenkonzentration, d. h. die auf 1 m³ bezogene Anzahl der Elektronen.
Für die größte von den Elektronen angenommene kinetische Energie folgt aus (3)

$$\varepsilon = \frac{p_0^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e} \sqrt[3]{\left(\frac{3\overline{N}}{8\pi}\right)^2}. \tag{5}$$

m_e bezeichnet die Elektronenmasse.
Wir bestimmen die Zahl $\mathrm{d}N$ der Quantenzustände für die im Volumen $V_0 = 1$ m³ enthaltenen Elektronen mit Impulsen, deren Beträge zwischen p und $p + \mathrm{d}p$ liegen. Hierfür ergibt sich (vgl. Bild 2.1.5)

$$\mathrm{d}\overline{N} = 2\,\frac{4\pi p^2\,\mathrm{d}p}{h^3}. \tag{6}$$

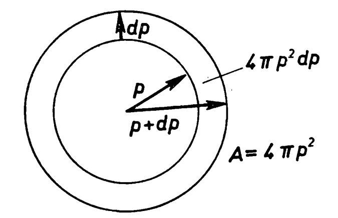


Bild 2.1.5. Aufteilung des Impulsraumes in Kugelschalen

Für die kinetische Energie der Elektronen im Volumen $V_0 = 1$ m³ erhält man damit

$$\overline{U}_{\text{kin}} = \frac{1}{2m_e}\int p^2\,\mathrm{d}\overline{N} = \frac{4\pi}{m_e h^3}\int_0^{p_0} p^4\,\mathrm{d}p = 3^{5/3}h^2\overline{N}^{5/3}. \tag{7}$$

Zur kinetischen Energie der Elektronen kommt die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Metallionen hinzu. Wir betrachten das aus $\overline{N}$ freien Elektronen und $\overline{N}$ positiven Ionen bestehende Modell. Zwar sind die Elektronen über den gesamten Metallraum verteilt, die größte Wahrscheinlichkeit für ihren Aufenthalt liegt jedoch in der Mitte zwischen den positiven Ionen. Wir betrachten daher das Metall in nullter Näherung als Ionenkristall, der aus $2\overline{N}$ abwechselnd positiv und negativ geladenen Ionen besteht. Für die potentielle Bindungsenergie eines solchen Kristalls folgt nach (2.1./9) und (2.1./11)

$$\overline{U} = -\frac{\alpha\overline{N}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}. \tag{8}$$

Silber besitzt nach Tabelle 1.1.1 ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 0{,}408$ nm. Die Elektronen als negative Ionen nehmen wir derart verteilt an, daß ein Kristall mit Steinsalzstruktur entsteht. Bezeichnet r_0 den kürzesten Abstand zweier entgegengesetzt geladener Teilchen, so hat man also im vorliegenden Fall in (8)

$$r_0 = \frac{a}{2} \tag{9}$$

zu setzen.
Für die Energie eines Silberatoms bzw. eines Paars geladener Ionen ergibt sich aus (7) und (9)

$$\varepsilon = \frac{U + U_{\text{kin}}}{N} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{3^{5/3}h^2\overline{N}^{2/3}}{40\pi^{2/3}m_e}. \tag{10}$$

Das kfz-Gitter erhält nach Beispiel 1.1.1 in jedem Elementarwürfel vier Silberatome. Es besteht daher die Beziehung

$$\frac{\overline{N}}{1\ \mathrm{m}^3} = \frac{4}{a^3}. \tag{11}$$

Setzt man hierin r_0 nach (9) ein, so folgt für den Zusammenhang zwischen der Ionenkonzentration $\overline{N}$ und dem kleinsten Abstand r_0 zweier entgegengesetzt geladener Teilchen

$$\overline{N} = \frac{32}{r_0^3}. \tag{12}$$

Wir setzen diese Größe in (10) ein und erhalten für die Energie eines Ionenpaares

$$\varepsilon = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} + \frac{3^{5/3} \cdot 32^{2/3}\, h^2}{40\pi^{2/3} m_e r_0^2}. \tag{13}$$

Diese Größe hat nur den Charakter einer nullten Näherung, da außer den betrachteten Energien noch andere auftreten und die Konzentrierung der Elektronen in die Mitte zwischen den Silberatomen nur eine Näherung darstellt. Auch die Zuordnung eines freien Atoms zu jedem Silberatom ist nur genähert richtig.
Der Gleichgewichtsabstand r_0 ist durch

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}r}\right)_{r_0} = 0 \tag{14}$$

bestimmt. Wir lösen die sich hieraus ergebende Gleichung nach der MADELUNG-Konstanten α auf und erhalten, indem wir anstelle von r_0 die Gitterkonstante a nach (9) einsetzen,

$$\alpha = \frac{3^{5/3} \cdot 32^{2/3} \cdot 2\pi^{1/3} \cdot h^2 \varepsilon_0}{5 m_e e^2 a}. \tag{15}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$\alpha = \frac{3^{5/3} \cdot 32^{2/3} \cdot 2\pi^{1/3} \cdot (6{,}63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31} \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 0{,}408 \cdot 10^{-9}} = 15{,}0.$$

2.1.5. Verformung des Kristallgitters durch äußere Kräfte

Auf Kupfer wirke a) ein allseitiger Druck von 9,81 bar (10 at), b) ein Zug von 9,81 bar auf die (1 0 0)-Fläche in der Richtung [0 1 0]. Berechnen Sie die hierdurch bewirkten Änderungen am Kristallgitter. Die Elastizitätsmoduln des Kupfers sind Tabelle 2.1.5 zu entnehmen. Kupfer besitzt nach Tab. 1.1.1 ein kfz-Gitter.

Lösung:

Wir gehen von drei orthogonalen Einheitsvektoren $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ aus (vgl. Bild 2.1.6). Sie sind parallel zu den Gitterachsen des kubischen Kristallgitters gerichtet und mit diesem fest verbunden.
Bei der Deformation des Festkörpers erleiden sämtliche Punkte Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage. Die Vektoren $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ verändern dabei sowohl ihre Länge als auch ihre Richtung. Sie gehen in ein Vektorsystem über, das mit $\mathbf{i}'$, $\mathbf{j}'$, $\mathbf{k}'$ bezeichnet wird. Es läßt sich durch das ursprüng-

liche Vektorsystem gemäß

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{i}' &= (1 + \varepsilon_{xx})\,\hat{\boldsymbol{\imath}} + \varepsilon_{xy}\hat{\boldsymbol{\jmath}} + \varepsilon_{xz}\hat{\boldsymbol{k}}, \\ \boldsymbol{j}' &= \varepsilon_{yx}\hat{\boldsymbol{\imath}} + (1 + \varepsilon_{yy})\,\hat{\boldsymbol{\jmath}} + \varepsilon_{yz}\hat{\boldsymbol{k}}, \\ \boldsymbol{k}' &= \varepsilon_{zx}\hat{\boldsymbol{\imath}} + \varepsilon_{zy}\hat{\boldsymbol{\jmath}} + (1 + \varepsilon_{zz})\,\hat{\boldsymbol{k}} \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

darstellen.

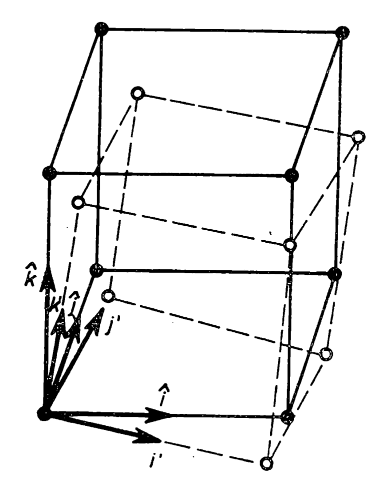


Bild 2.1.6. Koordinatenvektoren $\hat{\boldsymbol{\imath}}$, $\hat{\boldsymbol{\jmath}}$, $\hat{\boldsymbol{k}}$ des idealen Gitters, $\boldsymbol{i}', \boldsymbol{j}', \boldsymbol{k}'$ des verformten Gitters

Bei den betrachteten Kristallen treten durch elastische Prozesse nur kleine Deformationen ein, so daß allgemein

$$\varepsilon_{\alpha,\beta} \ll 1 \qquad (\alpha, \beta = x, y, z) \tag{2}$$

vorausgesetzt werden kann. Die Vektoren $\boldsymbol{i}', \boldsymbol{j}', \boldsymbol{k}'$ haben nicht mehr gleiche Länge.
Unter der Voraussetzung (2) ergibt sich

$$\boldsymbol{i}'^2 = 1 + 2\varepsilon_{xx}, \quad \boldsymbol{j}'^2 = 1 + 2\varepsilon_{yy}, \quad \boldsymbol{k}'^2 = 1 + 2\varepsilon_{zz}.$$

Durch die Größen ε_{xx}, ε_{yy} und ε_{zz} werden die relativen Längenänderungen charakterisiert. Dagegen erhält man

$$\boldsymbol{i}' \cdot \boldsymbol{j}' = \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy}; \quad \boldsymbol{i}' \cdot \boldsymbol{k}' = \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{zx}, \quad \boldsymbol{j}' \cdot \boldsymbol{k}' = \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy}.$$

Die Größen ε_{xy}, ε_{yx}, ε_{xz}, ε_{zx}, ε_{yz}, ε_{zy} charakterisieren daher Winkeländerungen.
Für einen Punkt, der vor der Deformation durch den Ortsvektor

$$\boldsymbol{r} = x\hat{\boldsymbol{\imath}} + y\hat{\boldsymbol{\jmath}} + z\hat{\boldsymbol{k}} \tag{3}$$

bestimmt war, ergibt sich nach der Deformation

$$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{i}' + y\boldsymbol{j}' + z\boldsymbol{k}'. \tag{4}$$

Die Differenz

$$\Delta\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r} = x(\hat{\boldsymbol{\imath}} - \boldsymbol{i}') + y(\hat{\boldsymbol{\jmath}} - \boldsymbol{j}') + z(\hat{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{k}') \tag{5}$$

heißt Verrückung oder Verschiebung. Ihr Vektor kann nach (1) gemäß

$$\Delta \boldsymbol{r} = u\hat{\boldsymbol{\imath}} + v\hat{\boldsymbol{\jmath}} + w\hat{\boldsymbol{k}} \tag{6}$$

dargestellt werden mit

$$\left.\begin{aligned} u &= x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx}, \\ v &= x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy}, \\ w &= x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{zy} + z\varepsilon_{zz}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Als **Verzerrungskoeffizienten** definiert man

$$\left.\begin{aligned} e_1 &= e_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} = \varepsilon_{xx}, \\ e_2 &= e_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} = \varepsilon_{yy}, \\ e_3 &= e_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} = \varepsilon_{zz}; \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$\left.\begin{aligned} e_4 &= e_{yz} = \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \\ e_5 &= e_{zx} = \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, \\ e_6 &= e_{xy} = \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Von diesen bestimmen e_1, e_2, e_3 Längenänderungen, e_4, e_5, e_6 Winkeländerungen. Diese Definitionen gelten unter der Voraussetzung, daß Größen zweiter Ordnung vernachlässigt werden können. Nach dem HOOKEschen Gesetz hängt die Verzerrung linear von der Spannung ab. Im statischen Gleichgewicht gelten die linearen Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} e_1 &= S_{11}\sigma_{11} + S_{12}\sigma_{22} + S_{13}\sigma_{33} + S_{14}\sigma_{23} + S_{15}\sigma_{31} + S_{16}\sigma_{12}, \\ e_2 &= S_{21}\sigma_{11} + S_{22}\sigma_{22} + S_{23}\sigma_{33} + S_{24}\sigma_{23} + S_{25}\sigma_{31} + S_{26}\sigma_{12}, \\ e_3 &= S_{31}\sigma_{11} + S_{32}\sigma_{22} + S_{33}\sigma_{33} + S_{34}\sigma_{23} + S_{35}\sigma_{31} + S_{36}\sigma_{12}, \\ e_4 &= S_{41}\sigma_{11} + S_{42}\sigma_{22} + S_{43}\sigma_{33} + S_{44}\sigma_{23} + S_{45}\sigma_{31} + S_{46}\sigma_{12}, \\ e_5 &= S_{51}\sigma_{11} + S_{52}\sigma_{22} + S_{53}\sigma_{33} + S_{54}\sigma_{23} + S_{55}\sigma_{31} + S_{56}\sigma_{12}, \\ e_6 &= S_{61}\sigma_{11} + S_{62}\sigma_{22} + S_{63}\sigma_{33} + S_{64}\sigma_{23} + S_{65}\sigma_{31} + S_{66}\sigma_{12}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die **Spannungskomponenten** σ_{ik} sind in Bild 2.1.7 dargestellt. Der Index 1, 2 oder 3 kennzeichnet die Richtung parallel zur x-, y- oder z-Achse. Mit dem ersten Index wird die Richtung der Kraftkomponente, mit dem zweiten die Normalenrichtung der Fläche angegeben, die der Kraftwirkung ausgesetzt ist. Es bedeutet also z. B. σ_{12} eine Kraft in Richtung der x-Achse, die auf eine Fläche wirkt, deren Normale in Richtung der y-Achse weist. Die Kräfte werden auf Flächen der Größe 1 m^2 bezogen. Als Einheit der Spannungskoeffizienten erhält man also N m^{-2} = J m^{-3}.

Im statischen Gleichgewicht gilt allgemein

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}. \tag{11}$$

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so entsteht ein Drehmoment, das so lange wirkt, bis statisches Gleichgewicht hergestellt ist. Die Größen S_{ik}-sind nur vom Material abhängig. Sie heißen elastische Konstanten. Ihre Einheit ist $m^2\ N^{-1}$ bzw. $m^3\ J^{-1}$. Man kann die Gleichungen (10) nach dem Spannungskoeffizienten auflösen:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_{11} &= C_{11}e_1 + C_{12}e_2 + C_{13}e_3 + C_{14}e_4 + C_{15}e_5 + C_{16}e_6,\\
\sigma_{22} &= C_{21}e_1 + C_{22}e_2 + C_{23}e_3 + C_{24}e_4 + C_{25}e_5 + C_{26}e_6,\\
\sigma_{33} &= C_{31}e_1 + C_{32}e_2 + C_{33}e_3 + C_{34}e_4 + C_{35}e_5 + C_{36}e_6,\\
\sigma_{23} &= C_{41}e_1 + C_{42}e_2 + C_{43}e_3 + C_{44}e_4 + C_{45}e_5 + C_{46}e_6,\\
\sigma_{31} &= C_{51}e_1 + C_{52}e_2 + C_{53}e_3 + C_{54}e_4 + C_{55}e_5 + C_{56}e_6,\\
\sigma_{12} &= C_{61}e_1 + C_{62}e_2 + C_{63}e_3 + C_{64}e_4 + C_{65}e_5 + C_{66}e_6.
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die hierin auftretenden materialabhängigen Größen C_{ik} heißen **Elastizitätskoeffizienten**. Ihre Einheit $N\ m^{-2}$ stimmt mit der der Spannungskomponenten überein; sie haben technisch die Bedeutung von Elastizitätsmoduln.

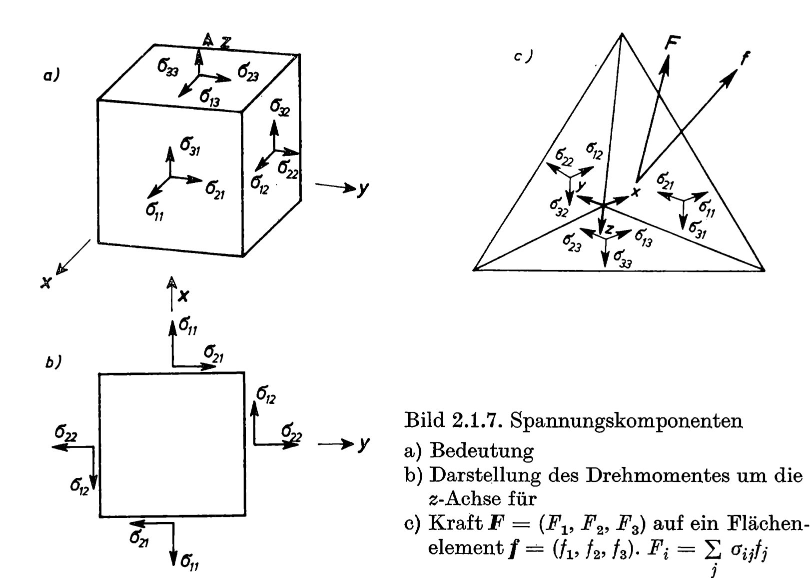


Bild 2.1.7. Spannungskomponenten
a) Bedeutung
b) Darstellung des Drehmomentes um die z-Achse für
c) Kraft $\boldsymbol{F} = (F_1, F_2, F_3)$ auf ein Flächenelement $\boldsymbol{f} = (f_1, f_2, f_3)$. $F_i = \sum_j \sigma_{ij} f_j$

Die Elastizitätsenergie ist eine quadratische Funktion der Verzerrungskoeffizienten. Ihre Dichte, d. h. der auf 1 m³ bezogene Wert, kann in der Form

$$\overline{U}_E = \frac{1}{2} \sum_{i,k} C'_{ik} e_i e_k \tag{13}$$

geschrieben werden, mit Koeffizienten C'_{ik}, die sich auf die Elastizitätsmoduln zurückführen lassen.

Hierzu geht man davon aus, daß die Elastizitätsenergie eine potentielle Energie darstellt. Die Komponenten σ_{ik} $(i, k = 1, 2, 3)$ der Spannung können daher aus den Verzerrungskoeffizienten e_j $(j = 1, \ldots, 6)$ durch partielle Ableitung bestimmt werden:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_{11} &= \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_1} = \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_{xx}},\\
\sigma_{22} &= \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_2} = \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_{yy}},\\
\sigma_{33} &= \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_3} = \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_{zz}},\\
\sigma_{23} = \sigma_{32} &= \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_4} = \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_{yz}},\\
\sigma_{13} = \sigma_{31} &= \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_5} = \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_{xz}},\\
\sigma_{12} = \sigma_{21} &= \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_6} = \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_{xy}}.
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Andererseits gilt nach (13)

$$\sigma_{11} = \frac{\partial \overline{U}_{\mathrm{E}}}{\partial e_1} = C'_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{6} (C'_{1j} + C'_{j1})\, e_j.$$

Aus dem Vergleich dieser Beziehung mit der ersten Gleichung (12) folgt

$$C_{11} = C'_{11}, \quad C_{1j} = \frac{1}{2} (C'_{1j} + C'_{j1}). \tag{15}$$

Allgemein ergibt sich aus dem Vergleich der Gleichungen (12) mit den Ableitungen (14)

$$C_{ik} = C_{ki} = \frac{1}{2} (C'_{ik} + C'_{ki}). \tag{16}$$

Für die Dichte der Elastizitätsenergie folgt damit aus (13) und (16)

$$\overline{U}_{\mathrm{E}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{6} C_{ii} e_i^2 + \sum_{i<k} \sum_{k=i}^{6} e_i e_k. \tag{17}$$

Die in (12) auftretenden 36 Elastizitätsmoduln sind infolge der Beziehung (16) auf 21 reduziert. Diese Zahl läßt sich weiter verkleinern, wenn im Kristallgitteraufbau Symmetrien vorhanden sind.

Kupfer besitzt ein **kubisches Gitter**. Wie aus der Geometrie des kubischen Gitters hervorgeht, weist dieses vier dreizählige Symmetrieachsen auf: [1 1 1], [$\bar{1}$ 1 1], [1 $\bar{1}$ 1], [1 1 $\bar{1}$]. Wird der Kristall um eine dieser Achsen um $\frac{2}{3}\pi$ gedreht, so kommt er mit sich selbst zur Deckung. Durch

die genannten Drehungen werden die Koordinatenachsen wie folgt transformiert (vgl. Bild 2.1.8):

$$\left.\begin{array}{lll} x \to y, & y \to z, & z \to x; \\ x \to -z, & z \to -y, & y \to x; \\ x \to z, & z \to -y, & y \to -x; \\ x \to -y, & y \to z, & z \to -x. \end{array}\right\} \tag{18}$$

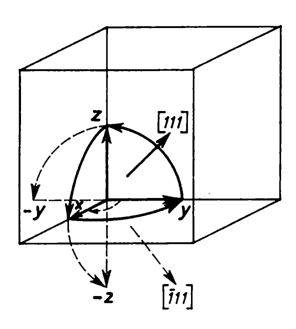


Bild 2.1.8. Rotation zwischen symmetrischen Zuständen in kubischen Kristallen durch Drehung um die [1 1 1]- bzw. um die [1̄ 1 1]-Achse

Es ist zweckmäßig, die in (17) auftretenden 21 Summanden wie folgt zusammenzufassen:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{1}{2}\,(C_{11}e_{xx}^2 + C_{22}e_{yy}^2 + C_{33}e_{zz}^2) = \frac{1}{2}\,(C_{11}e_1{}^2 + C_{22}e_2{}^2 + C_{33}e_3{}^2), \\ \frac{1}{2}\,(C_{44}e_{yz} + C_{55}e_{zx}^2 + C_{66}e_{xy}^2) = \frac{1}{2}\,(C_{44}e_4{}^2 + C_{55}e_5{}^2 + C_{66}e_6{}^2), \\ C_{23}e_{yy}e_{zz} + C_{13}e_{zz}e_{xx} + C_{12}e_{xx}e_{yy} = C_{23}e_2e_3 + C_{13}e_3e_1 + C_{12}e_1e_2; \end{array}\right\} \tag{19a}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_{14}e_{xx}e_{yz} + C_{25}e_{yy}e_{xz} + C_{36}e_{zz}e_{xy} = C_{14}e_1e_4 + C_{25}e_2e_5 + C_{36}e_3e_6, \\ C_{15}e_{xx}e_{xz} + C_{26}e_{yy}e_{xy} + C_{34}e_{zz}e_{yz} = C_{15}e_1e_5 + C_{26}e_2e_6 + C_{34}e_3e_4, \\ C_{16}e_{xx}e_{xy} + C_{24}e_{yy}e_{yz} + C_{35}e_{zz}e_{xz} = C_{16}e_1e_6 + C_{24}e_2e_4 + C_{35}e_3e_5, \\ C_{45}e_{yz}e_{xz} + C_{46}e_{yz}e_{xy} + C_{56}e_{xz}e_{xy} = C_{45}e_4e_5 + C_{46}e_4e_6 + C_{56}e_5e_6. \end{array}\right\} \tag{19b}$$

Für die Verzerrungskoeffizienten gelten Beziehungen der Form

$$e_{xy} = -e_{x(-y)},\ e_{(-x)(-y)} = e_{xy} \text{ usw.} \tag{20}$$

Die Summanden (19a) müssen bei kubischen Kristallen gegenüber sämtlichen Transformationen (18) invariant sein. Das ist nur der Fall für

$$\left.\begin{array}{l} C_{11} = C_{22} = C_{33},\quad C_{44} = C_{55} = C_{66}, \\ C_{12} = C_{13} = C_{23}. \end{array}\right\} \tag{21}$$

Bei den Summanden (19b) läßt sich dagegen keine Invarianz gegenüber den Transformationen (18) erzielen, es sei denn, sämtliche Koeffizienten verschwinden:

$$\left.\begin{aligned} &C_{14} = C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{25} = C_{26} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = C_{45} = C_{46} \\ &\quad = C_{56} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Die 21 Verzerrungskoeffizienten reduzieren sich somit bei Kristallen mit kubischem Kristallgitter auf nur **drei Bestimmungsgrößen**. Für die **Elastizitätsenergie** folgt damit nach (17)

$$\overline{U}_{\mathrm{E}} = \frac{1}{2} C_{11}(e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) + C_{12}(e_2 e_3 + e_3 e_1 + e_1 e_2) + \frac{1}{2} C_{44}(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2). \quad (17a)$$

Bei einem kubischen Gitter, auf das allseitig ein Druck wirkt, ist die Verzerrung in allen Richtungen gleich, so daß man

$$e_1 = e_2 = e_3 = \delta \quad (23)$$

setzen kann, während Winkeländerungen nicht auftreten. Aus (17a) folgt damit für die Elastizitätsenergie, bezogen auf die Volumeneinheit,

$$\overline{U}_{\mathrm{E}} = \frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12})\, \delta. \quad (24)$$

Nach (2.1.2./22) hängt die Elastizitätsenergie mit der Kompressibilität gemäß

$$\overline{U}_{\mathrm{E}} = \frac{9}{2} \frac{\delta^2}{\varkappa} \quad (25)$$

zusammen. Aus dem Vergleich folgt für die Verknüpfung zwischen der **Kompressibilität** $\varkappa$ und den Elastizitätskoeffizienten C_{11} und C_{12}

$$\boxed{\varkappa = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}}}\,. \quad (26)$$

Der nach Teil a) der gestellten Aufgabe wirkende allseitige Druck führt zu einer Verringerung des Volumens. Nach (2.1.2./12) in Verbindung mit (26) ist die relative Längenabnahme gleich

$$\delta = \frac{\varkappa P}{3} = \frac{P}{C_{11} + 2C_{12}}. \quad (27)$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$\delta = \frac{10 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{(1{,}68 + 2 \cdot 1{,}21)\, 10^{11}} = 2{,}39 \cdot 10^{-6},$$

d. h., ein Kupferstab von 1 m Länge wird um 2,39 µm verkürzt. Für die relative Reduzierung des Volumens folgt

$$\frac{V - V'}{V} = 3\delta = 3 \cdot 2{,}39 \cdot 10^{-6} = 7{,}2 \cdot 10^{-6}.$$

Zur Lösung des Teiles b) der gestellten Aufgabe schreiben wir nach (12), unter Beachtung von (21),

$$\sigma_{21} = C_{44}e_6. \tag{28}$$

Daraus erhält man mit den vorgegebenen Zahlen

$$e_6 = e_{xy} = \boldsymbol{i}' \cdot \boldsymbol{j}' = \frac{\sigma_{21}}{C_{44}} = \frac{10 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{0{,}75 \cdot 10^{11}} = 1{,}31 \cdot 10^{-5}.$$

Die $\boldsymbol{i}'$-Achse und die $\boldsymbol{j}'$-Achse stehen hiernach unter dem Einfluß der Zugspannung nicht mehr genau senkrecht aufeinander, sondern bilden einen Winkel von

$$\left(90 - \frac{1{,}31 \cdot 10^{-5} \cdot 180}{\pi}\right)^\circ = 89{,}99925^\circ.$$

2.1.6. Elastische Wellen im Kristall

In der [1 1 0]-Richtung eines Kupferkristalls breitet sich eine mechanische bzw. elastische Welle aus. Stellen Sie die Differentialgleichung für diesen Vorgang auf. Bestimmen Sie aus den Elastizitätsmoduln nach Tabelle 2.1.5 für Kupfer die Phasengeschwindigkeiten bei der Ausbreitung elastischer Wellen in der [1 1 0]-Richtung.

Lösung:

Wir schneiden aus dem Kristall einen Quader $\Delta x\, \Delta y\, \Delta z$ heraus (vgl. Bild 2.1.9). Die Begrenzungsflächen haben die MILLERschen Indizes (1 0 0), (0 1 0), (0 0 1). Auf die Begrenzungsfläche (1 0 0) durch den Koordinatenanfangspunkt wirke ein Zug entgegen der x-Achse, also in der

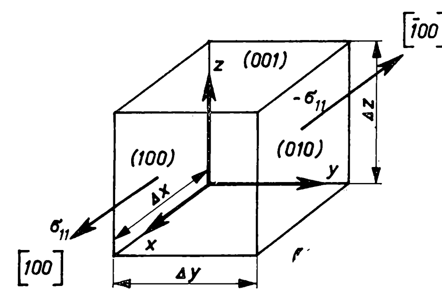


Bild 2.1.9. Kräfte auf einen Kristallquader

Richtung [$\bar{1}$ 0 0]. Er wird mit $-\sigma_{11}(0)$ bezeichnet. Die im Abstand Δx gegenüberliegende parallele Fläche sei dagegen einem Zug in der Richtung [1 0 0] ausgesetzt. Für den resultierenden Zug auf den Quader folgt

$$\sigma_{11}(\Delta x) - \sigma_{11}(0) = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x}\,\Delta x. \tag{1}$$

Die resultierende Kraft ist

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x}\,\Delta x\,\Delta y\,\Delta z.$$

Bei der Berechnung der gesamten auf den Quader in einer Richtung wirkenden Kraft hat man die von den anderen Flächenpaaren ausgehenden Kräfte zu berücksichtigen. Insgesamt erhält man für die Kraft in Richtung der x-Achse

$$\Delta F_1 = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z}\right) \Delta x \, \Delta y \, \Delta z. \tag{2}$$

Bezeichnet u die Verrückung in Richtung der x-Achse, so ist andererseits

$$\Delta F_1 = \Delta m \, \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \tag{3}$$

wobei

$$\Delta m = d \, \Delta x \, \Delta y \, \Delta z \tag{4}$$

die Quadermasse und d die Kristalldichte angibt. Aus dem Vergleich von (2) und (3) erhält man die Bewegungsgleichung

$$d \, \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z}. \tag{5}$$

Entsprechende Gleichungen ergeben sich aus den Kräften in Richtung der y- und der z-Achse. Setzt man für die Spannungskomponenten die Bedeutung nach (2.1.5/12) ein und berücksichtigt, daß sich beim kubischen Kristall nach (2.1.5./21) und (2.1.5./22) die Zahl elastischer Koeffizienten C_{ik} reduziert, so ergibt sich aus (5)

$$d \, \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_1}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial e_2}{\partial y} + \frac{\partial e_3}{\partial x}\right) + C_{44} \left(\frac{\partial e_5}{\partial y} + \frac{\partial e_6}{\partial z}\right). \tag{6}$$

Hierin kann man die Dehnungskoeffizienten gemäß (2.1.5./8) und (2.1.5./9) durch die partiellen Ableitungen der Verrückungen ausdrücken. Damit folgt

$$d \, \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \, \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \, \partial z}\right). \tag{7}$$

Analog erhält man

$$d \, \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 w}{\partial y \, \partial z} + \frac{\partial^2 u}{\partial y \, \partial x}\right). \tag{8}$$

$$d \, \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z \, \partial x} + \frac{\partial^2 v}{\partial z \, \partial y}\right). \tag{9}$$

Wir betrachten Wellen, die senkrecht zur z-Achse fortschreiten und bei denen sich die Gitterbausteine in der x,y-Ebene bewegen. Es liegen also Verrückungen $u = u(t, x, y)$, $v = v(t, x, y)$ vor, während w gleich Null ist. Zur Lösung der linearen Differentialgleichungen (7) und (8) gehen wir daher von den Exponentialansätzen

$$u = u_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(2\pi f t - K_x x - K_y y)}, \tag{10}$$

$$v = v_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(2\pi f t - K_x x - K_y y)} \tag{11}$$

aus. f gibt die Frequenz der mechanischen Schwingung an, K_x und K_y sind Wellenzahlen. In (9) sind sämtliche Summanden gleich Null.

Durch Einsetzen von (10) und (11) in (7) und (8) ergibt sich das System linearer algebraischer Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}[(C_{11}K_x^2 + C_{44}K_y^2) - 4\pi^2 f^2 d]\, u + (C_{12} + C_{44})\, K_x K_y v = 0\,,\\ (C_{12} + C_{44})\, K_x K_y u + [(C_{11}K_y^2 + C_{44}K_x^2) - 4\pi^2 f^2 d]\, v = 0\,.\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Es ist lösbar, wenn seine Koeffizientendeterminante verschwindet. Für Wellen, die sich in der [1 1 0]-Richtung mit der Wellenzahl K ausbreiten, ist

$$K_x = K_y = \frac{1}{2}\sqrt{2}\, K\,. \qquad (13)$$

Damit folgt aus (12) als Bedingung für die Lösbarkeit des Gleichungssystems

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})\, K^2 - 4\pi^2 f^2 d & \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})\, K^2 \\ \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})\, K_2 & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})\, K^2 - 4\pi^2 f^2 d \end{vmatrix} = 0\,. \qquad (14)$$

Für die Wurzeln dieser Gleichung folgt

$$K_1^2 = \frac{8\pi^2 f^2 d}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \quad (15)\,, \qquad K_2^2 = \frac{8\pi^2 f^2 d}{C_{11} - C_{12}}\,. \qquad (16)$$

Wir setzen (15) in (12) ein und erhalten

$$u = v\,. \qquad (15\text{a})$$

Die Teilchenbewegung erfolgt also in der [1 1 0]-Richtung. Da diese Richtung gleichzeitig Ausbreitungsrichtung der Welle ist, liegt eine longitudinale Welle vor. Sie breitet sich mit der Phasengeschwindigkeit

$$v_{\text{sL}} = \frac{2\pi f}{K_1} = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2d}} \qquad (17)$$

aus.

Setzt man (16) in (12) ein, so ergibt sich

$$u = -v\,. \qquad (16\text{a})$$

Es liegt eine Schwingung in der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung vor, die zur Ausbreitungsrichtung senkrecht steht. Für diese Transversalschwingung erhält man nach (16) die Phasengeschwindigkeit

$$v_{\text{sT1}} = \frac{2\pi f}{K_2} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2d}}\,. \qquad (18)$$

Mit den vorgegebenen Größen folgt aus (17)

$$v_{\text{sL}} = \sqrt{\frac{(1{,}762 + 1{,}249 + 2 \cdot 0{,}818) \cdot 10^{11}}{2 \cdot 9{,}02 \cdot 10^3}}\ \text{m s}^{-1} = 5{,}08\ \text{km s}^{-1}\,,$$

aus (18)

$$v_{\mathrm{sT1}} = \sqrt{\frac{1{,}762 - 1{,}249}{2 \cdot 9{,}02 \cdot 10^3} \, 10^{11}} \text{ m s}^{-1} = 1{,}69 \text{ km s}^{-1}.$$

Eine weitere transversale Welle, die sich in der [1 1 0]-Richtung fortpflanzt, schwingt in der [0 0 1]-Richtung. Ihre Phasengeschwindigkeit v_{sT2} stimmt nicht mit der Phasengeschwindigkeit v_{sT1} für die in der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung schwingenden Teilchen überein (vgl. A 2.1.21). Hierin kommt die Anisotropie der Kristalle zum Ausdruck. Allgemein gilt, daß in einem anisotropen Medium drei voneinander unabhängige Phasengeschwindigkeiten existieren; die ihnen zugeordneten Verschiebungsrichtungen bilden ein Orthogonalsystem.



Aufgaben

A 2.1.1. Untersuchen Sie nach Tab. 2.1.6 die Wertigkeit des C-Atoms im Grundzustand für die kovalente Bindung.

A 2.1.2. Untersuchen Sie die Wertigkeit des Stickstoffatoms im Grundzustand $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^3$ bei kovalenter Bindung.

A 2.1.3. Bestimmen Sie nach Tabelle 2.1.6 die Elektronen, die bei Silizium, Germanium und Zinn zur kovalenten Bindung beitragen.

A 2.1.4. Bestimmen Sie nach Tabelle 2.1.6 die Elektronen, die in Galliumarsenid und Indiumantimonid zu Kristalleigenschaften führen, die denen von Kristallen mit Elementen der vierten Gruppe entsprechen.

A 2.1.5. Berechnen Sie die Bindungsenergie für ein Zinkion in Zinkblende ($\alpha = 1{,}64$, $a = 0{,}565$ nm).

A 2.1.6. Rechnen Sie die in kJ mol^{-1} angegebene Gitterenergie um in eV/Molekül.

A 2.1.7. Berechnen Sie aus den Angaben in Beispiel 2.1.3 die Bindungsenergie für das neutrale und für das einfach ionisierte Wasserstoffmolekül in kcal mol^{-1} und kJ mol^{-1}.

A 2.1.8. Berechnen Sie das Potential und die MADELUNG-Konstante für eine Kette von N alternierend geladenen, im Abstand r aufeinanderfolgenden Ionen (eindimensionales Gitter, vgl. Bild 2.1.9).

A 2.1.9. Zinkblende hat die MADELUNG-Konstante $\alpha = 1{,}64$, die Gitterkonstante $a = 0{,}565$ nm. Der Exponent des durch die Wechselwirkung der Elektronenwolken verursachten Abstoßungspotentials ist $n = 5$. Berechnen Sie die Gitterenergie ($Z = 2$).

A 2.1.10. Berechnen Sie aus den Angaben in Aufgabe A 2.1.9 die Kompressibilität des Zinkblendekristalls.

A 2.1.11. Um die Konvergenz bei der Berechnung der MADELUNG-Konstanten zu verbessern, betrachtet man um das herausgegriffene Ion die elektrischen Ladungen innerhalb von Würfeln. Dabei rechnet man mit Ladungsbruchteilen, indem z. B. ein Ion in einer Würfelecke nur zu einem Achtel dem betrachteten Würfel angehört. Bestimmen Sie nach diesem Verfahren die MADELUNG-Konstante für NaCl aus den Ladungen innerhalb eines Würfels mit einer Kantenlänge a) gleich der Gitterkonstanten a, b) gleich dem Dreifachen der Gitterkonstanten.

A 2.1.12. Nach KAPUSTINSKY gilt für die Gitterenergie binärer Verbindungen die Formel

$$U = 1202 \, \frac{nZ_1Z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0{,}345}{r_1 + r_2}\right) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Z_1 und Z_2 geben die Zahl der Elementarladungen für Kationen und Anionen an, r_1 und r_2 bedeuten die Ionenradien in 10^{-10} m (vgl. Tab. 2.1.6); n bezeichnet die Gesamtzahl der Ionen je Formeleinheit. Berechnen Sie danach die Gitterenergie für Zinkblende und vergleichen Sie diesen Wert mit dem Meßwert.

A 2.1.13. Welche relative Längenänderung bewirkt der Druck von 9,81 bar (10 at) bei Steinsalz?

A 2.1.14. Wie groß ist die Elastizitätsenergie des Steinsalzes, wenn dieses einem Druck von 9,81 bar (10 at) ausgesetzt ist?

A 2.1.15. Geben Sie für den kubischen Kristall die elastischen Konstanten in Abhängigkeit von den Elastizitätsmoduln an.

A 2.1.16. Auf die (0 0 1)-Fläche des Bleikristalls wirkt ein Zug von 98,1 bar (100 at) in der Richtung [1 0 0]. Berechnen Sie den Winkel, um den die Kristallachsen verdreht werden. Werte nach Tabelle 2.1.5, $T = 300$ K.

A 2.1.17. Stellen Sie eine allgemeine Formel zur Ableitung der Kompressibilität aus der Gitterenergie auf und leiten Sie daraus die Kompressibilität für ein Gitterpotential der Form

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

ab. Nehmen Sie dazu allgemein an, der Kristall enthalte je Elementarwürfel s, je Kilomol N Bausteine. Zwischen der Gitterkonstanten a und dem kürzesten Abstand r_0 bestehe der Zusammenhang $r_0 = f(a)$.

A 2.1.18. Berechnen Sie nach Tabelle 2.1.5 die Kompressibilität des Diamanten bei 300 K.

A 2.1.19. Stellen Sie die Gleichung für die Ausbreitung einer Longitudinalwelle in der [1 0 0]-Richtung auf. Bestimmen Sie die Phasengeschwindigkeit.

A 2.1.20. Wie lautet die Gleichung für die Ausbreitung einer Transversalwelle in der [1 0 0]-Richtung? Welche Phasengeschwindigkeit erhält man?

A 2.1.21. Berechnen Sie die Phasengeschwindigkeiten bei der Ausbreitung mechanischer Wellen in Kupfer, wenn diese in der [1 0 0]-Richtung fortschreiten. Die Temperatur betrage 0 °C ($C_{11} = 1{,}69 \cdot 10^{11}$ N m^{-2}, $C_{12} = 1{,}22 \cdot 10^{11}$ N m^{-2}, $C_{44} = 0{,}76 \cdot 10^{11}$ N m^{-2}, $d = 8{,}9$ g cm^{-3}).

A 2.1.22. Mit welcher Phasengeschwindigkeit breiten sich in Kupfer mechanische Wellen in der [1 1 0]-Richtung aus, wenn diese mit einer Teilchenbewegung in der [0 0 1]-Richtung verbunden sind? (Werte nach A 2.1.21).

2.2. Phononen und Gitterschwingungen — Thermische Eigenschaften



Einführung

Phononen

Ein kristalliner Festkörper bildet mit seinen Bausteinen ein System gekoppelter Oszillatoren. Die mechanischen Schwingungen erfolgen nach den Gesetzen der Quantentheorie. Experimentell bestätigt wird die **Quantelung** insbesondere durch die folgenden Effekte:
Mit abnehmender Temperatur $T \to 0$ sinkt auch die **Wärmekapazität** des Kristallgitters gegen Null; die Oszillationen »frieren ein«.

Die unelastische **Streuung** von Röntgenstrahlen oder Neutronen am Kristallgitter ist mit der Emission oder Absorption von Kristallschwingungen verbunden. Dabei gelten für die Energie und den Impuls Erhaltungssätze, die denen der Emission und Absorption des Lichtes entsprechen. Auf Grund dessen geht man davon aus, daß für die Emission und die Absorption mechanischer Schwingungen in einem Festkörper die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten wie für **optische Schwingungen** in einem Hohlraum.

Die Strahlung in einem Hohlraum wird durch ein Photonengas repräsentiert. Impuls und Energie der Photonen sind mit der Energie und der Frequenz des elektromagnetischen Strahlungsfeldes durch die DE-BROGLIEschen Gleichungen verknüpft. In Analogie dazu wird das Feld der mechanischen Schwingungen des kristallinen Festkörpers durch ein Quantengas dargestellt. Das einzelne Quant des mechanischen Schwingungsfeldes heißt ein **Phonon**. Es verhält sich wie ein Elementarteilchen und wird daher als Quasiteilchen bezeichnet.

Die ebene **mechanische Welle** kann ebenso wie die ebene Lichtwelle durch ihre Kreisfrequenz $w = 2\pi f$, ihre Wellenlänge Λ und ihre Phasengeschwindigkeit $\boldsymbol{v}_s$ dargestellt werden. Als Wellenzahlvektor der mechanischen Schwingung definiert man

$$\boldsymbol{K} = \frac{2\pi}{\Lambda} \boldsymbol{n}_s, \tag{1}$$

wobei $\boldsymbol{n}_s$ Einheitsvektor in Richtung der sich ausbreitenden Welle ist. Das Energiequant der mechanischen Schwingung ist durch die **erste de-Brogliesche Gleichung** bestimmt:

$$\boxed{\varepsilon = \hbar w = hf}. \tag{2}$$

Beispiel 2.2.1. Energiequant des Kammertons

Für den Kammerton $f = 440$ Hz beträgt die Energie eines Phonons

$$\varepsilon = 6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 440 \text{ J} = 2{,}9 \cdot 10^{-31} \text{ J} = 1{,}8 \cdot 10^{-12} \text{ eV}.$$

Sie liegt um zwölf Größenordnungen unter der eines Photons im sichtbaren Bereich.

Der Impuls eines Phonons zeigt Besonderheiten.

Das Phonon tritt mit anderen Elementarteilchen in Wechselwirkung, z. B. mit Photonen, die dadurch gestreut werden. Bei derartigen Vorgängen verhält sich das Phonon, als hätte es den Impuls

$$\boxed{\boldsymbol{q} = \hbar \boldsymbol{K}}. \tag{3}$$

(3) entspricht der **zweiten de-Broglieschen Gleichung** (vgl. [2] 4.1.). Wie eine genaue Untersuchung zeigt, kann ein Phononenimpuls, d. h. eine gleichförmige Verschiebung des gesamten Kristalls, jedoch nur auftreten, wenn die Wellenzahl K gleich Null ist. Die durch (3) definierte Vektorgröße wird daher genauer als **Pseudoimpuls** be-

zeichnet. Ihre Bedeutung liegt allein im Verhalten der Phononen bei Wechselwirkungsprozessen mit anderen Elementarteilchen.
Wellenzahl K und **Kreisfrequenz** w sind durch die Phasengeschwindigkeit v_s miteinander verknüpft:

$$v_s = \frac{w}{K}. \tag{4}$$

In Verbindung mit den DE-BROGLIEschen Gleichungen (2) und (3) ergibt sich daraus die allgemeine Beziehung

$$\varepsilon = v_s q \tag{5}$$

zwischen **Phononenenergie** ε, Pseudoimpuls $\boldsymbol{q}$ und Phasengeschwindigkeit $\boldsymbol{v}_s$. Das Gesetz von der Erhaltung des Impulses erfordert bei der Streuung des Lichtes an Gitterschwingungen eine Erweiterung der Gleichung (1.2./18).
Der Impuls eines Elementarteilchens ergibt sich nach der zweiten DE-BROGLIEschen Gleichung als Produkt der Konstanten $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Js mit der Wellenzahl der

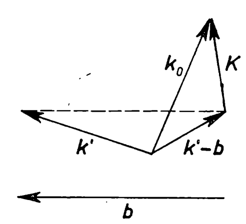


Bild 2.2.1. Impulserhaltungssatz bei der unelastischen Streuung von Röntgenstrahlen oder Neutronen an Phononen.
$\hbar\boldsymbol{k}_0$ Impuls des einfallenden Photons bzw. Neutrons
$\hbar\boldsymbol{k}'$ Impuls des gestreuten Photons bzw. Neutrons
$\hbar\boldsymbol{K}$ Impuls des Phonons
$-\hbar\boldsymbol{b}$ Rückstoßimpuls

zugeordneten DE-BROGLIEschen Welle. Bei der Licht- oder Neutronenstreuung ist der Pseudoimpuls $\pm\hbar\boldsymbol{K}$ des erzeugten oder vernichteten Phonons nach Bild 2.2.1 zu berücksichtigen. Nach (1.2./18) bezeichnet $\hbar\boldsymbol{k}_0$ den Impuls des einfallenden, $\hbar\boldsymbol{k}'$ den Impuls des gestreuten Photons, $-\hbar\boldsymbol{b}$ den Rückstoßimpuls des Gitters. Aus dem Satz von der **Erhaltung des Impulses** folgt daher nach Division durch $\hbar$

$$\boxed{\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}' = \pm\boldsymbol{K} - \boldsymbol{b}}. \tag{6}$$

Das obere Vorzeichen gilt für Phononenemission, das untere für -absorption. Der Vektor $\boldsymbol{b}$ des reziproken Gitters wird nach 1.2. durch die reflektierenden Netzebenen bestimmt.
Phononen besitzen als Teilchen ohne Ruhmasse ebenso wie Photonen keinen Spin. Ihr Verhalten wird durch die BOSE-EINSTEIN-Statistik beschrieben (vgl. [3] 4.3.).

Bose-Einstein-Statistik der Phononen

Nach der BOSE-EINSTEIN-Statistik ist im Gleichgewichtszustand die Anzahl der Teilchen, die sich in einer Phasenzelle der Größe h^3 befinden und dabei die Energie ε_i besitzen, durch die Formel

$$N_i = \frac{g}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1} \tag{7}$$

gegeben. Darin bedeutet g einen Gewichtsfaktor, der sich bei Phononen durch die verschiedenen Schwingungsrichtungen der Gitterbausteine ergibt. Die mechanische Schwingung kann in zwei zueinander senkrecht stehende Transversalkomponenten und eine Longitudinalkomponente zerlegt werden. Für Phononen gilt daher

$$g = 3, \tag{8}$$

sofern nicht bestimmte Schwingungsrichtungen ausgeschlossen sind.
Der Parameter α ergibt sich als LAGRANGEscher Multiplikator aus den Bedingungen über die Teilchenzahl. Für Phononen besteht jedoch ebenso wie für Photonen kein Gesetz, das die Erhaltung der Teilchen vorschreibt. Die Konzentration der Phononen hängt ebenso wie die Konzentration der Photonen von der Temperatur ab. Bei der Variation über alle möglichen Zustände kann die Bedingung über die Teilchenzahl gestrichen werden, was gleichbedeutend mit

$$\alpha = 0 \tag{9}$$

ist. Für Phononen erhält man somit als Anzahl der Teilchen in einer Phasenzelle

$$N_i = \frac{g}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1} \tag{10}$$

Die Anzahl der Zellen mit Impulsbeträgen zwischen q und $q + \mathrm{d}q$ ist in Analogie zu 2.1.4. und Bild 2.1.5 gleich

$$\mathrm{d}z = \frac{V \cdot 4\pi q^2 \,\mathrm{d}q}{h^3}, \tag{11}$$

wobei V das Volumen des Kristalls angibt. Für die Anzahl der Phononen mit der Energie ε und Pseudoimpulsen zwischen q und $q + \mathrm{d}q$ folgt weiter

$$\boxed{\mathrm{d}N = N_i \,\mathrm{d}z = gV \frac{4\pi q^2 \,\mathrm{d}q}{h^3 \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)}}\,. \tag{12}$$

Berücksichtigt man die Beziehungen (4) und (5), so folgt aus (12) in Verbindung mit (1) und (2) für die Anzahl der Phononen mit Kreisfrequenzen zwischen w und $w + \mathrm{d}w$

$$\boxed{\mathrm{d}N = gV \frac{w^2 \,\mathrm{d}w}{2\pi^2 v_s{}^3 \left(e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1\right)}}\,. \tag{13}$$

Diese Formel entspricht bis auf den veränderten Gewichtsfaktor g der Formel für die Verteilung der Photonen nach dem **Planckschen Strahlungsgesetz.**

Beispiel 2.2.2. Zahl der Phononen

Ein Kristall, in dem die Schallgeschwindigkeit einheitlich $v_s = 6000 \text{ m s}^{-1}$ beträgt, hat das Volumen $V = 1 \text{ cm}^3$. Er enthält bei Zimmertemperatur $T = 300$ K im Frequenzbereich zwischen $4{,}0 \cdot 10^6$ und $4{,}1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ im Mittel

$$\mathrm{d}N = 3 \cdot 10^{-6} \frac{(2\pi)^3 (4 \cdot 10^6)^2 \cdot 0{,}1 \cdot 10^6}{2\pi^2 (6 \cdot 10^3)^3 \left(\exp \dfrac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 2\pi \cdot 4 \cdot 10^6}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} - 1\right)} = 4{,}4 \cdot 10^8$$

Phononen. Bei gleichen Phasengeschwindigkeiten für die transversalen und longitudinalen Wellen entfällt davon ein Drittel auf longitudinale Schwingungsvorgänge.

Abzählung der Wellen in einem Kristall

Stehende Wellen müssen je nach Art der Schwingung an den begrenzenden Wänden Wellenknoten oder -bäuche aufweisen (z. B. Knoten bei Seilwellen oder beim $\boldsymbol{E}$-Feld im idealen Leiter, Bäuche an der Oberfläche eines Schwingungsquarzes oder bei der longitudinalen Komponente des $\boldsymbol{H}$-Feldes im Hohlleiter). Die Anzahl möglicher Wellen in einem Körper wird, wie allgemein bewiesen werden kann, nur durch das Volumen bestimmt. Man kann daher als Festkörper einen Würfel mit der Kantenlänge $a = \sqrt[3]{V}$ betrachten. Seine Kanten werden als Achsenrichtungen des x,y,z-Koordinatensystems gewählt.
Zwei benachbarte Knoten oder Bäuche in einer stehenden Welle haben voneinander den Abstand $\frac{\Lambda}{2}$. Bei parallel zu einer Begrenzungsfläche laufenden Wellenfronten gilt daher

$$a = m \frac{\Lambda}{2} \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots). \tag{14}$$

Für eine in Richtung

$$\boldsymbol{u} = \cos \alpha \boldsymbol{i} + \cos \beta \boldsymbol{j} + \cos \gamma \boldsymbol{k} \tag{15}$$

schräg durch den Kristall laufende Welle erhält man stattdessen als Bedingungsgleichungen für Knoten oder Bäuche an den Begrenzungsflächen (vgl. Bild 2.2.2a)

$$\left.\begin{aligned} a \cos \alpha &= n_x \frac{\Lambda}{2}, \\ a \cos \beta &= n_y \frac{\Lambda}{2}, \\ a \cos \gamma &= n_z \frac{\Lambda}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \ldots). \tag{16}$$

Nur wenn diese Gleichungen erfüllt sind, bleibt die stehende Welle erhalten und wird nicht durch Interferenz ausgelöscht.

Werden die Gleichungen (16) quadriert und addiert, so folgt nach Division durch $\frac{\Lambda^2}{4}$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{4a^2}{\Lambda^2} = \frac{a^2w^2}{\pi^2 v_s^2}. \tag{17}$$

Gleichung (17) stellt eine Kugel im n_x,n_y,n_z-Raum mit dem Radius $\frac{aw}{\pi v_s}$ dar. Die Anzahl stehender Wellen mit Frequenzen zwischen $\frac{w}{2\pi}$ und $\frac{w}{2\pi} + \frac{dw}{2\pi}$ ist somit gleich der Anzahl ganzzahliger Werte n_x, n_y, n_z, die Gleichung (17) mit Kreisfrequenzen zwischen w und $w + dw$ befriedigen. Ihre Anzahl ergibt sich als Zahl der Gitterpunkte im Oktanten einer Kugelschale mit dem Krümmungsradius $\frac{aw}{\pi v_s}$ und der Dicke $\frac{a\,dw}{\pi v_s}$ (vgl. Bild 2.2.2b). Für große Werte $\frac{2}{\Lambda}$ ist diese Zahl gleich dem Volumen der Schale

$$\frac{1}{8}\,\frac{a^2w^2}{\pi^2 v^2}\,4\pi\,\frac{a\,dw}{\pi v_s} = \frac{Vw^2\,dw}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_{sL}^3} + \frac{1}{v_{sT1}^3} + \frac{1}{v_{sT2}^3}\right). \tag{18}$$

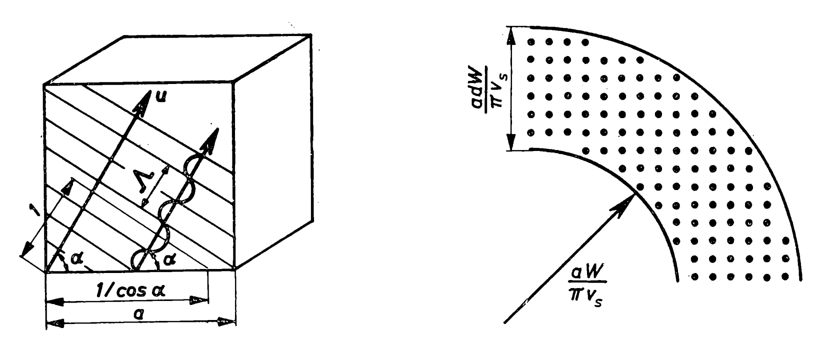


Bild 2.2.2. Zur Ableitung der Anzahl stehender Wellen in einem Würfel.
a) Wellen in einem Würfel
b) Gitterpunkte im Oktanten einer Kugelschale

Bei unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten v_{sL} für die Longitudinalwellen und v_{sT1} sowie v_{sT2} für die Komponenten der Transversalwellen erhält man als **Anzahl der Wellen** in einem Kristall mit dem Volumen V

$$f(w)\,dw = \frac{Vw^2}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_{sL}^3} + \frac{1}{v_{sT1}^3} + \frac{1}{v_{sT2}^3}\right) dw. \tag{19}$$

Vielfach rechnet man mit einer **mittleren Phasengeschwindigkeit,** die durch die Gleichung

$$\frac{3}{v_s^3} = \frac{1}{v_{sL}^3} + \frac{1}{v_{sT1}^3} + \frac{1}{v_{sT2}^3} \tag{20}$$

festgelegt ist. Mit dieser erhält man für die Anzahl möglicher Wellen

$$f(w)\,\mathrm{d}w = \frac{3Vw^2}{2\pi^2 v_s^3}\,\mathrm{d}w. \tag{19a}$$

Beispiel 2.2.3. Anzahl stehender Wellen in einem Kristall

In einem Kristall mit dem Volumen $V = 1\ \mathrm{cm^3}$, in dem die Phasengeschwindigkeit $v_s = 6000\ \mathrm{m\,s^{-1}}$ beträgt, können sich im Frequenzbereich zwischen $4 \cdot 10^6$ und $4{,}1 \cdot 10^6$ Hz

$$f(w)\,\mathrm{d}w = \frac{3 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi^2(4 \cdot 10^6)^2 \cdot 0{,}1 \cdot 10^6 \cdot 2\pi}{2\pi^2(6 \cdot 10^3)^3} = 279$$

verschiedene Schwingungstypen ausbilden.

Debyesche Theorie

Jeder Baustein eines Kristalls kann nach drei Raumrichtungen Schwingungen ausführen. In einem festen Körper aus N Kristallbausteinen sind daher $3N$ Oszillationen möglich. Bezogen auf ein Kilomol eines festen Körpers treten $3N_A$ Schwingungen auf.

Zur Ableitung der Wärmeeigenschaften fester Körper wird von DEBYE angenommen, daß in einem Kristall alle auf Grund der Randbedingungen möglichen Wellen bis zu einer Grenzfrequenz $f_g = \frac{w_g}{2\pi}$ auftreten. Nach (19) folgt somit aus der DEBYEschen Voraussetzung

$$\frac{3V_M}{2\pi^2 v_s^3}\int_0^{w_g} w^2\,\mathrm{d}w = 3N_A. \tag{21}$$

V_M bedeutet das molare Volumen.

Aus (21) erhält man durch Auswerten des bestimmten Integrals und Auflösen nach der Grenzfrequenz

$$\boxed{f_g = \frac{w_g}{2\pi} = \sqrt[3]{\frac{9N_A}{4\pi V_M\left(\frac{1}{v_{sL1}^3} + \frac{1}{v_{sT1}^3} + \frac{1}{v_{sT2}^3}\right)}} = v_s\sqrt[3]{\frac{3N_A}{4\pi V_M}}}. \tag{22}$$

Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ sind nur die Nullpunktschwingungen angeregt. Nach der Quantentheorie erhält man hier für die Energie eines Oszillators

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0(w) = \frac{hf}{2} = \frac{\hbar w}{2}. \tag{23}$$

Die Innere Energie eines Kristalls am absoluten Nullpunkt ist daher durch

$$U_0 = \int_0^{w_g} \varepsilon(w)\,f(w)\,\mathrm{d}w \tag{24}$$

gegeben. Werden hierein die Gleichungen (19) und (23) eingesetzt, so folgt bei Berücksichtigung von (22) als **Nullpunktenergie** des Kristalls

$$U_0 = \frac{9N_A\hbar}{w_g{}^3} \int_0^{w_g} \frac{w^3}{2}\,\mathrm{d}w = \frac{9}{8}\,N_A\hbar w_g. \tag{25}$$

Die Größe

$$\boxed{T_D = \frac{hf_g}{k} = \frac{\hbar w_g}{k} = \frac{8U_0}{9R}} \tag{26}$$

heißt **Debyesche** bzw. **charakteristische Temperatur des Festkörpers** (vgl. Tab. 2.2.1). R bedeutet die Gaskonstante.

Beispiel 2.2.4. Debyesche Temperatur, Grenzfrequenz, Nullpunktenergie des Bleis

Für Blei beträgt die DEBYEsche Temperatur $T_D = 90$ K. Hieraus folgt nach (25) die Nullpunktenergie

$$U_0 = \frac{9}{8}\,90 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3\ \mathrm{J\ kmol^{-1}} = 842\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}}.$$

Als Grenzfrequenz erhält man

$$f_g = \frac{kT_D}{h} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 90}{6{,}63 \cdot 10^{-34}}\ \mathrm{Hz} = 1{,}88 \cdot 10^{12}\ \mathrm{Hz}.$$

Akustische und optische Schwingungen

Nach der DEBYEschen Theorie kann jeder Kristallbaustein drei voneinander unabhängige Schwingungen ausführen. Jedem Kristallbaustein sind drei voneinander unabhängige Frequenzen zugeordnet. Sie heißen Normalfrequenzen.
Bei zusammengesetzten Gittern enthält die Elementarzelle des Gitters nach 1.1. mehr als einen Kristallbaustein. Auf diese s Bausteine der Elementarzelle entfallen nach der DEBYEschen Theorie $3s$ Schwingungen. Schwingungen, bei denen sämtliche Teilchen der Elementarzelle sich gleichsinnig nach Bild 2.2.3a bewegen, heißen **akustische Schwingungen.** Von den $3s$ Schwingungen einer Elementarzelle sind stets drei akustisch, und zwar zwei transversal und eine longitudinal. Bei den übrigen $3s - 3$ Schwingungen bewegen sich die Teilchen der Elementarzelle auch gegeneinander (vgl. Bild 2.2.3b).
In einem Ionenkristall führen die gegeneinander gerichteten Schwingungen infolge der Ionenladungen zu periodisch veränderlichen elektromagnetischen Feldern, d. h. zu elektromagnetischen bzw. optischen Wellen. Diese Schwingungen der Kristallbausteine heißen daher allgemein optische Schwingungen. Auch wenn die Kristallbausteine elektrisch neutral sind, wie bei Germanium und Silizium, werden die gegeneinandergerichteten Schwingungen der Kristallbausteine als optische Schwingungen bezeichnet.

Zu einem Gitter aus N Elementarzellen mit je s Kristallbausteinen gehören somit $3Ns$ Normalfrequenzen; davon sind $3N$ akustische, $3N(s-1)$ optische Schwingungen.
Für $K \to 0$ geht die Kreisfrequenz ω bei akustischen Schwingungen gegen Null, dagegen bei optischen Schwingungen gegen einen von Null verschiedenen Grenzwert (vgl. Bild 2.2.4).
Die Phasengeschwindigkeit mechanischer bzw. elastischer Wellen in Kristallen ist sowohl von der Kreisfrequenz w der Schwingung als auch von der Ausbreitungsrichtung der Wellen bzw. Phononen abhängig. Es tritt also **Dispersion** und **An-**

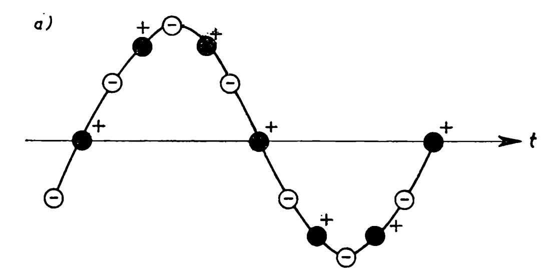


Bild 2.2.3 a) Gleichsinnige Schwingung zweier Teilchen einer Gitterzelle

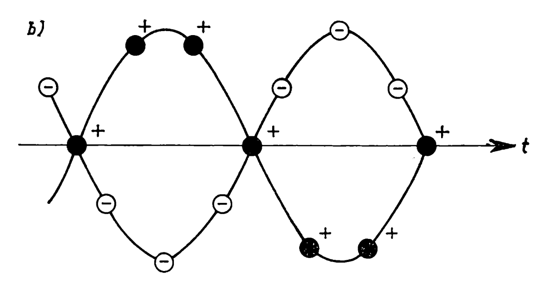


Bild 2.2.3 b) Gegensinnige Schwingung zweier Teilchen einer Gitterzelle

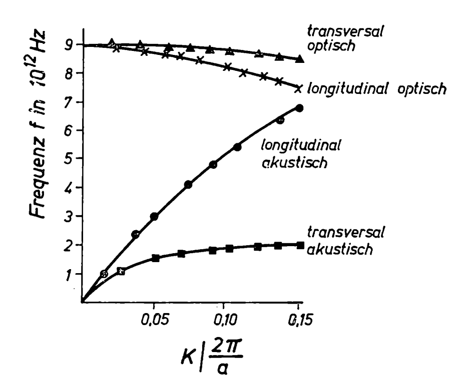


Bild 2.2.4. Aus Neutronenstreuung ermitteltes Phononenspektrum von Germanium für Wellenausbreitung in der [1 1 1]-Richtung.
Der unterste transversale akustische Zweig und der oberste transversale optische Zweig sind beide zweifach entartet. Die beiden mittleren Zweige charakterisieren longitudinale Schwingungen.

isotropie auf. Mit der Phasengeschwindigkeit sind auch die Wellenlänge und die Wellenzahl frequenz- und richtungsabhängig.
Für die experimentelle Bestimmung der Dispersionskurven ist ein Effekt erforderlich, der über die Energie und den Impuls der Phononen Auskunft gibt. Das ist am genauesten bei der Neutronenstreuung der Fall (vgl. 2.2.2).
Bild 2.2.4 zeigt die aus Neutronenstreuung nach [43] punktweise gemessenen Dispersionskurven für Germanium. Den zwei Atomen je Elementarzelle entsprechen zweimal drei Schwingungszweige. Die untere Kurve stellt die beiden entarteten transversalen Zweige der akustischen Phononen dar. In der oberen Kurve sind die beiden entarteten Zweige der transversalen optischen Schwingungen enthalten. Die mittleren Kurven charakterisieren longitudinale Schwingungen.



Probleme

2.2.1. Brillouin-Streuung

Ein Laserstrahl der Wellenlänge $\lambda = 694$ nm durchläuft einen Quarzkristall. Durch mechanische Schwingungen wird der Lichtstrahl gestreut. Dabei findet eine Wechselwirkung zwischen **Photonen** und **Phononen** statt, bei der **kein Rückstoß** an das Gitter abgegeben wird. Berechnen Sie die maximale Frequenz der ausgelösten mechanischen Schwingungen und geben Sie die relative Frequenzverschiebung des gestreuten Lichtes an. Für die Schallgeschwindigkeit ist $v_s = 6000 \text{ m s}^{-1}$, für die Brechzahl $n = 1{,}54$ zu setzen.

Lösung:

Für Licht der Frequenz ν, das einen Kristall mit der Brechzahl n durchläuft, haben die Photonen nach den DE-BROGLIEschen Gleichungen den Impuls

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}_0. \tag{1}$$

Darin gibt $\boldsymbol{k}_0$ den Wellenzahlvektor des Lichtes mit dem Betrag

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} = n\,\frac{2\pi\nu}{c_0} = n\,\frac{\omega}{c_0} = \frac{\omega}{c} \tag{2}$$

an. c_0 bedeutet die Lichtgeschwindigkeit in Vakuum, c die im Medium. Es bezeichne ω die Kreisfrequenz des Lichtes vor, ω' nach der Streuung. w gibt die Kreisfrequenz der mechanischen Schwingungen an. Nach dem Energieerhaltungssatz besteht für die drei Größen die Gleichung

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar w. \tag{3}$$

Der Erhaltungssatz für den Impuls bedingt die Gleichung

$$\hbar\boldsymbol{k}_0 = \hbar\boldsymbol{k}' + \hbar\boldsymbol{K}, \tag{4}$$

wobei $\boldsymbol{k}_0$ den Wellenzahlvektor der Photonen vor, $\boldsymbol{k}'$ den nach der Streuung angibt, während $\boldsymbol{K}$ den Wellenzahlvektor der Phononen bezeichnet (vgl. Bild 2.2.5). Wir gehen davon aus, daß bei der Streuung des Lichtes in erster Näherung die Frequenzverschiebung vernachlässigt werden kann und daher

$$k_0 = k' \tag{5}$$

gilt. Unter dieser Voraussetzung können wir nach Bild 2.2.4 für den Betrag des Wellenzahlvektors der Phononen schreiben

$$K = 2k_0 \sin \frac{\varphi}{2}, \tag{6}$$

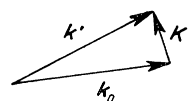


Bild 2.2.5. Impulserhaltungssatz bei der BRILLOUIN-Streuung

wobei φ den Winkel zwischen dem einfallenden und dem gestreuten Strahl angibt. Nach (2) kann man an Stelle von (6)

$$K = \frac{2\omega n}{c_0} \sin \frac{\varphi}{2} \tag{7}$$

schreiben. Zwischen Wellenzahl K und Kreisfrequenz w der Phononen gilt analog (2) die Beziehung

$$K = \frac{w}{v_s}, \tag{8}$$

wobei v_s die Schallgeschwindigkeit kennzeichnet. Man erhält somit

$$w = \frac{2v_s\omega n}{c_0} \sin \frac{\varphi}{2} = \frac{4\pi v_s n}{\lambda} \sin \frac{\varphi}{2}. \tag{9}$$

Am größten ist die Frequenz der mechanischen Schwingungen für den Grenzfall einer Streuung von 180°, mit $\sin \frac{\varphi}{2} = 1$. Hierfür erhält man mit den vorgegebenen Werten aus (9) als größte Schwingungsfrequenz der mechanischen Wellen

$$\frac{w}{2\pi} = \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^3 \cdot 1{,}54}{694 \cdot 10^{-9}}\,\mathrm{Hz} = 2{,}66 \cdot 10^{10}\,\mathrm{Hz}.$$

Die Frequenz des einfallenden Laserlichtes beträgt $4{,}32 \cdot 10^{14}$ Hz. Nach (3) ist die Frequenz des gestreuten Laserlichtes um die Frequenz des ausgelösten Photons kleiner als die Frequenz des einfallenden Lichtes, im vorliegenden Fall also um $2{,}66 \cdot 10^{10}$ Hz. Diese Verringerung entspricht einer relativen Frequenzabnahme um

$$\frac{\omega - \omega'}{\omega} = \frac{w}{\omega} = \frac{2{,}66 \cdot 10^{10}}{4{,}32 \cdot 10^{14}} = 6{,}2 \cdot 10^{-5}.$$

2.2.2. Messung der Phononen-Dispersionskurve durch Streuung von Neutronen an Phononen

Ein **Neutronenstrahl** falle unter der Richtung $\alpha_0 = 90°$; $\beta_0 = 90°$, $\gamma_0 = 0°$ auf einen Bleikristall. Die Energie eines einfallenden Neutrons sei $W_0 = 0{,}0540$ eV. Beobachtet werde ein gestreuter Strahl unter der Richtung $\alpha_1 = 0°$, $\beta_1 = 90°$, $\gamma_1 = 90°$, der durch die Reflexion an Netzebenen

zustande kommt. Zur Ermittlung eines Punktes der Phononen-Dispersionskurven werde der gestreute Neutronenstrahl unter der Richtung $\alpha' = 1{,}47°$, $\beta' = 88{,}53°$, $\gamma' = 90°$ untersucht, für den die Neutronenenergie $W' = 0{,}0535$ eV gemessen wird.
Berechnen Sie den Wellenzahlvektor $\boldsymbol{K}$ und die Kreisfrequenz w der Phononen, die die zusätzliche Streuung hervorrufen. Blei besitzt kfz-Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 0{,}494$ nm.

Lösung:

Die Streuung von Neutronen stellt einen Prozeß der Beugung DE-BROGLIEscher Wellen analog 1.2.3. dar, für den der Energie- und der Impulserhaltungssatz erfüllt sind. Der Energieerhaltungssatz erfordert wegen (2.2./2)

$$W_0 - W' = \pm \hbar w. \tag{1}$$

Das obere Vorzeichen gilt für Phononenemission, das untere für Phononenabsorption. Nach (2.2/6) besagt der Impulserhaltungssatz

$$\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}' = \pm \boldsymbol{K} - \boldsymbol{b}, \tag{2}$$

mit der gleichen Vorzeichenregelung wie bei der Energie. Der Vektor $\boldsymbol{b}$ des reziproken Gitters wird durch die reflektierenden Netzebenen bestimmt. Die kinetische Energie der Neutronen ist mit dem Impuls gemäß

$$W_0 = \frac{p_0^2}{2m_n} = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2} \quad \text{bzw.} \quad W' = \frac{p'^2}{2m_n} = \frac{h^2}{2m_n\lambda'^2} \tag{3}$$

verknüpft, wobei $m_n = 1{,}6750 \cdot 10^{-27}$ kg die **Neutronenmasse** bezeichnet.
Aus (1) läßt sich durch Messung von W_0 und W' die Energie bzw. die Kreisfrequenz des emittierten oder absorbierten Phonons berechnen, während (3) die Bestimmung der Wellenlänge der gestreuten DE-BROGLIEschen Welle gestattet. Mit den vorgegebenen Größen erhalten wir aus (1) durch Auflösen nach w

$$w = \frac{W_0 - W'}{\hbar} = \frac{0{,}0540 - 0{,}0535}{1{,}05 \cdot 10^{-34}} \, 1{,}6 \cdot 10^{-19}\,\text{s}^{-1} = 8 \cdot 10^{11}\,\text{s}^{-1}.$$

Wegen $W_0 > W'$ liegt eine **Phononenemission** vor. In (2) ist daher ebenso wie in (1) das obere Vorzeichen zu wählen. Aus (3) folgt durch Auflösen nach λ

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n W_0}} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 1{,}675 \cdot 10^{-27} \cdot 0{,}0540 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}}\,\text{m} = 0{,}123\,\text{nm} = \frac{a}{4}.$$

Ebenso folgt für die Wellenlänge der an den Gitterschwingungen gestreuten Strahlung $\lambda' = 0{,}124$ nm, also nur ein geringfügig veränderter Wert.
Die Basisvektoren des reziproken kfz-Gitters sind nach Beispiel 1.1.4 durch die Gleichungen (1.1./8) gegeben. Für den Vektor $\boldsymbol{b}_{g1,g2,g3}$ des reziproken Gitters ergibt sich

$$\begin{aligned}\boldsymbol{b}_{g1,g2,g3} &= g_1\boldsymbol{b}_1 + g_2\boldsymbol{b}_2 + g_3\boldsymbol{b}_3 \\ &= \frac{2\pi}{a}\left([-g_1 + g_2 + g_3]\,\boldsymbol{e}_1 + [g_1 - g_2 + g_3]\,\boldsymbol{e}_2 + [g_1 + g_2 - g_3]\,\boldsymbol{e}_3\right).\end{aligned} \tag{4}$$

Übersichtlicher ist die Darstellung als einspaltige Matrix

$$\boldsymbol{b}_{g1,g2,g3} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -g_1 + g_2 + g_3 \\ g_1 - g_2 + g_3 \\ g_1 + g_2 - g_3 \end{pmatrix}. \tag{5}$$

Werden auch die übrigen Vektoren des Impulserhaltungssatzes als einspaltige Matrizen geschrieben, so erhalten wir

$$\frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos\alpha_0 \\ \cos\beta_0 \\ \cos\gamma_0 \end{pmatrix} - \frac{2\pi}{\lambda'} \begin{pmatrix} \cos\alpha' \\ \cos\beta' \\ \cos\gamma' \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} - \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -g_1 + g_2 + g_3 \\ g_1 - g_2 + g_3 \\ g_1 + g_2 - g_3 \end{pmatrix}. \tag{6}$$

Wird kein Phonon erzeugt oder vernichtet, so ist in (2) bzw. (6) $\boldsymbol{K} = 0$ einzusetzen. Ferner haben wir im vorliegenden Fall für den einfallenden Strahl $\cos\alpha_0 = \cos\beta_0 = 0$, $\cos\gamma_0 = 1$, für den reflektierten Strahl $\cos\alpha_1 = 1$, $\cos\beta_1 = \cos\gamma_1 = 0$ zu setzen. Die Wellenlänge bleibt unverändert: $\lambda_1' = \lambda = \frac{a}{4}$. Damit folgt aus (6)

$$\frac{8\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{8\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -g_1 + g_2 + g_3 \\ g_1 - g_2 + g_3 \\ g_1 + g_2 - g_3 \end{pmatrix}. \tag{7}$$

Diese Gleichung zwischen Matrizen wird durch

$$g_1 = -2, \quad g_2 = 0, \quad g_3 = +2 \tag{8}$$

erfüllt. Bild 2.2.6 zeigt den Vorgang der Reflexion an den Netzebenen ($\bar{2}$ 0 2).

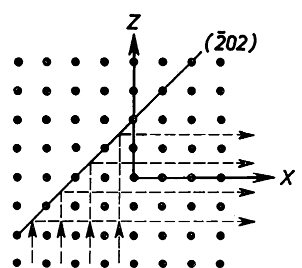


Bild 2.2.6. Reflexion an den Netzebenen ($\bar{2}$ 0 2)

Es verbleibt die Bestimmung des Impulses der streuenden Phononen. Mit den Werten (8) erhalten wir aus der Impulserhaltungsgleichung (6)

$$\frac{8\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{2\pi}{\lambda'} \begin{pmatrix} \cos\alpha' \\ \cos\beta' \\ \cos\gamma' \end{pmatrix} = + \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} - \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 4 \\ 0 \\ -4 \end{pmatrix}. \tag{9}$$

Das positive Vorzeichen wurde bei der K-Matrix gewählt, da Phononenemission vorliegt.

Für den herausgegriffenen Strahl ist $\gamma' = \frac{\pi}{2}$ und $\cos\gamma' = 0$. Die letzte Zeile der Matrizengleichung (9) wird daher für

$$K_z = 0$$

erfüllt.
Setzen wir die Meßwerte für $\cos\alpha'$ und $\cos\beta'$ zusammen mit λ' in (9) ein, so liefert die erste Zeile, wenn diese nach K_x aufgelöst wird,

$$K_x = \frac{8\pi}{a} - \frac{2\pi}{\lambda'}\cos\alpha'. \tag{10}$$

Aus der zweiten Zeile ergibt sich

$$K_y = -\frac{2\pi}{\lambda'}\cos\beta'. \tag{11}$$

Bei der Darstellung der Dispersionskurven wird die Wellenzahl K_y im allgemeinen auf die Größe

$$K_0 = \frac{2\pi}{a} \tag{12}$$

bezogen. Aus (11) folgt daher mit den vorgegebenen Werten

$$K_y = -\frac{2\pi}{a}\frac{a}{\lambda'}\cos\beta' = -\frac{2\pi}{a}\frac{0{,}494\cdot10^{-9}}{0{,}124\cdot10^{-9}}(-0{,}0256) = 0{,}10\,K_0. \tag{13}$$

Zur Berechnung von K_x schreiben wir nach (10) und (11)

$$\frac{K_x - 4K_0}{K_y} = \frac{\cos\alpha'}{\cos\beta'} = \frac{0{,}9997}{-0{,}0256} = -39{,}0,$$

woraus wegen (13)

$$K_x = 0{,}10K_0$$

folgt.
Bei der Ausbreitung mechanischer Wellen mit der Kreisfrequenz $w = 8\cdot10^{11}\ \mathrm{s^{-1}}$ in der Richtung [1 1 0] tritt eine Komponente mit dem Wellenzahlvektor

$$\boldsymbol{K} = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}0{,}10\\0{,}10\\0\end{pmatrix} = 0{,}10\,\frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix} = 1{,}27\cdot10^{9}\ \mathrm{m^{-1}}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix},$$

der Wellenlänge

$$\Lambda = \frac{2\pi}{K} = \frac{a}{0{,}10} = 4{,}94\,\mathrm{nm}$$

und der Phasengeschwindigkeit

$$v_s = \frac{w}{K} = \frac{8\cdot10^{11}}{1{,}27\cdot10^{9}}\ \mathrm{m\,s^{-1}} = 630\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

auf.

2.2.3. Zustandsgröße der Phononen bei tiefen Temperaturen

Stellen Sie die Formel für die Zustandssumme der Phononen auf und leiten Sie daraus die Freie Energie F, die Entropie S, die Innere Energie U und die molare Wärmekapazität C der Gitterschwingungen unter der Voraussetzung tiefer Temperaturen $T \ll T_D$ ab.
Berechnen Sie die molare Wärmekapazität bei Zimmertemperatur $T = 300$ K für Diamant, dessen DEBYEsche Temperatur $T_D = 1320$ K beträgt.

Lösung:

Der feste Körper stellt ein System von Oszillatoren dar. Ihre Energien addieren sich. Zustandsgrößen der Elektronen bleiben zunächst unberücksichtigt.
Die Freie Energie geht nach der allgemeinen Formel

$$F = -kT \ln Z \tag{1}$$

durch Logarithmieren aus der Zustandssumme hervor. Daher ergibt sich die Zustandssumme der Phononen, indem man die Zustandssumme Z_i der einzelnen Oszillatoren miteinander multipliziert:

$$Z = \prod_i Z_i. \tag{2}$$

In einem Oszillator tritt die Energie ε gequantelt auf:

$$\varepsilon = \varepsilon_n = \frac{\hbar w_0}{2} + n\hbar w_0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{3}$$

Der Fall $n = 0$ entspricht der Nullpunktenergie

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar w_0}{2}. \tag{4}$$

Die Zustandssumme ist allgemein durch die Formel

$$Z = \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \tag{5}$$

gegeben. Für den i-ten Oszillator mit der Eigenfrequenz w_i erhält man daher die Zustandssumme

$$Z_i = \sum_n e^{-\frac{\hbar w_i}{kT}\left(n + \frac{1}{2}\right)}. \tag{6}$$

(6) stellt eine unendliche geometrische Reihe mit dem Anfangsglied

$$\exp\left(-\frac{\hbar w_i}{2}\right)$$

und dem Quotienten $\exp(-\hbar w_i)$ dar. Für die Summe der Reihe folgt

$$Z_i = \frac{e^{-\frac{\hbar w_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar w_i}{kT}}}. \tag{7}$$

Als Zustandssumme der Phononen des gesamten Festkörpers ergibt sich

$$\boxed{Z = \prod_i \frac{e^{-\frac{\hbar w_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar w_i}{kT}}}}. \tag{8}$$

Hieraus erhalten wir die Freie Energie

$$F = \sum_i \frac{\hbar w_i}{2} + kT \sum_i \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar w_i}{kT}}\right). \tag{9}$$

Der erste Ausdruck gibt die Nullpunktenergie an.
Um in (9) den zweiten Summanden berechnen zu können, ist die Summation durch eine Integration zu ersetzen. Die Verteilung der Schwingungen auf die Spektralbereiche wird durch das Verteilungsgesetz (2.2./19a) geregelt:

$$f(w)\,\mathrm{d}w = \frac{3Vw^2}{2\pi^2 v_s^3}\,\mathrm{d}w. \tag{10}$$

Bezogen auf ein Kilomol kann nach (2.2./22) und (2.2/26) geschrieben werden

$$\frac{V}{v_s^3} = \frac{6\pi^2 N_A}{w_g^3} = \frac{6\pi^2 \hbar^3 N_A}{k^3 T_D^3}. \tag{11}$$

Wir erhalten daher aus (10)

$$f(w)\,\mathrm{d}w = \frac{9N_A w^2\,\mathrm{d}w}{w_g} = \frac{9N_A \hbar^3}{k^3 T_D^3}\,w^2\,\mathrm{d}w. \tag{12}$$

Die Freie Energie der Kristallschwingungen können wir schreiben

$$F = \frac{9N_A}{k^3 T_D^3}\left(\frac{\hbar^4}{2}\int_0^{w_g} w^3\,\mathrm{d}w + kT\hbar^3 \int_0^{w_g} w^2 \ln\left[1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}}\right]\mathrm{d}w\right). \tag{13}$$

Im ersten Summanden kann das Integral sofort ausgewertet werden. Es folgt unter Verwendung von (2.2/26)

$$F_0 = \frac{9N_A \hbar^4}{2k^3 T_D^3}\int_0^{w_g} w^3\,\mathrm{d}w = \frac{9N_A \hbar^4 w_g^4}{8k^3 T_D^3} = \frac{9}{8} N_A \hbar w_g = \frac{9}{8} N_A k T_D. \tag{14}$$

Diese Größe stimmt mit der Inneren Energie U_0 für den absoluten Nullpunkt $T = 0$ nach (2.2./25) überein.
Im zweiten Summanden transformieren wir

$$x = \frac{\hbar w}{kT} \tag{15}$$

und integrieren partiell:

$$\int_0^{w_g} w^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}}\right) dw = \frac{k^3T^3}{\hbar^3} \int_0^{x_g} x^2 \ln (1 - e^{-x})\, dx$$

$$= \frac{k^3T^3}{3\hbar^3} \left([x^3 \ln (1 - e^{-x})]_0^{x_g} - \int_0^{x_g} \frac{x^3}{e^x - 1}\, dx \right). \tag{16}$$

Darin ist die obere Grenze des Integrals durch

$$x_g = \frac{\hbar w}{kT} \tag{15a}$$

festgelegt.
Der Verlauf der Funktion

$$f(x) = \frac{x^3}{e^x - 1}$$

ist in Bild 2.2.7 dargestellt.
Die Größe

$$\boxed{D(x_g) = \frac{3}{x_g{}^3} \int_0^{x_g} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}} \tag{17}$$

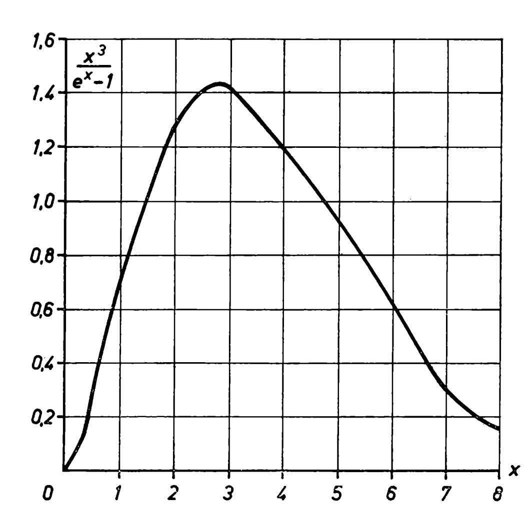


Bild 2.2.7. Verlauf der Funktion $f(x) = \dfrac{x^3}{e^x - 1}$

heißt **Debye-Funktion**. Wie man aus Bild 2.2.7 entnehmen kann, ist $f(x)$ für $x \gg 1$ nur sehr klein und fällt mit wachsendem x gegen Null. Für $x \to \infty$ geht die Exponentialfunktion stärker gegen Unendlich als jede Potenz. Daher hat das Integral in (17) einen Grenzwert.

Er kann gemäß

$$\int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^x - 1}\,dx = \int_0^\infty x^{n-1}e^{-x} \sum_{m=0}^\infty (-1)^m e^{-mx}\,dx$$
$$= \Gamma(n) \sum_{m=1}^\infty (-1)^{m+1} \frac{1}{m^n} = (1 - 2^{1-n})\,\Gamma(n) \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^n} \tag{18}$$

berechnet werden. Darin bedeutet $\Gamma(n)$ die Gamma-Funktion mit

$$\Gamma(n) = (n-1)! \tag{19}$$

für ganzzahlige Werte n. Ferner ist

$$\zeta(n) = \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^n} \tag{20}$$

die **Riemannsche ζ-Funktion.**
Im vorliegenden Fall mit $n = 4$ erhalten wir

$$\Gamma(4) = 3! = 6, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

Somit folgt

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = 3!\,\frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}. \tag{21}$$

Da für große Werte x_g der Betrag des Integrals von x_g bis ∞ wegen der kleinen Werte von $f(x)$ nur gering ist, kann man in erster Näherung in der oberen Grenze x_g durch ∞ ersetzen. Dabei verschwindet der Summand

$$[x^3 \ln(1 - e^{-x})]_0^{x_g}.$$

Der entstehende Fehler

$$x_g{}^3 \ln(1 - e^{-x}) = -x_g{}^3 \left(e^{-x_g} + \frac{e^{-2x_g}}{2} + \cdots\right)$$

kann für hinreichend große Werte x_g ebenfalls vernachlässigt werden.
Setzt man (21) in (16) ein, so erhält man für den zweiten Summanden in (13)

$$F_1 = \frac{-9N_A kT\hbar^3}{k^3 T_D{}^3} \int_0^{w_g} w^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}}\right) dw = -\frac{\pi^4}{5} N_A kT \frac{T^3}{T_D{}^3}. \tag{22}$$

Die Freie Energie des Festkörpers ist somit, abgesehen vom Beitrag der Elektronen, für niedrige Temperaturen T durch

$$F = \frac{9}{8} N_A k T_D - \frac{\pi^4}{5} RT \frac{T^3}{T_D{}^3} \tag{23}$$

gegeben. In (23) wird $N_A k = R$ benutzt, wobei R die Gaskonstante bedeutet.
Aus (23) ergibt sich die Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{5}\,\pi^4 R\,\frac{T^3}{T_D{}^3}, \tag{24}$$

während für die Innere Energie

$$U = F + TS = \frac{9}{8}\,RT_D + \frac{3}{5T_D{}^3}\,\pi^4 R T^4 \tag{25}$$

folgt. Hieraus erhält man die molare Wärmekapazität der Phononen bei tiefen Temperaturen $T \ll T_D$

$$\boxed{C = \frac{dU}{dT} = \frac{12\pi^4}{5}\,R\,\frac{T^3}{T_D{}^3}}\,. \tag{26}$$

Für tiefe Temperaturen ist die molare Wärmekapazität proportional der **dritten Potenz** der absoluten Temperatur.
Mit den vorgegebenen Werten folgt für die molare Wärmekapazität des Diamanten bei 300 K

$$C = \frac{12\pi^4}{5}\,1{,}986\left(\frac{300}{1320}\right)^3 \text{ kcal kmol}^{-1} = 5{,}45 \text{ kcal kmol}^{-1}$$

$$= 22{,}8 \text{ kJ kmol}^{-1}.$$

2.2.4. Zustandsgrößen der Phononen bei hohen Temperaturen

Argon hat die DEBYE-Temperatur $T_D = 80$ K. Berechnen Sie seine Innere Energie und seine molare Wärmekapazität bei Zimmertemperatur $T = 300$ K.

Lösung:

Wir rechnen genähert unter der Voraussetzung

$$\frac{T_D}{T} \gg 1 \tag{1}$$

und gehen dazu von der Formel (2.2.3/13) für die Freie Energie der Phononen aus:

$$F = \frac{9N_A}{k^3 T_D{}^3}\left(\frac{\hbar^4}{2}\int_0^{w_g} w^3\,dw + kT\hbar^3\int_0^{w_g} w^2 \ln\left[1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}}\right] dw\right). \tag{2}$$

Der erste Summand liefert die Nullpunktenergie gemäß (2.2.3./14) bzw. (2.2./25). Im zweiten Summanden erhält man durch die Transformation

$$x = \frac{\hbar w}{kT} \quad \text{bzw.} \quad x_g = \frac{\hbar w_g}{kT} = \frac{T_D}{T} \tag{3}$$

und durch partielle Integration analog (2.2.3./16)

$$\frac{9N_A kT}{k^3 T_D{}^3} \hbar^3 \int_0^{w_g} w^2 \ln\left[1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}}\right] dw$$

$$= N_A kT \left[3 \ln\left(1 - e^{-\frac{T_D}{T}}\right) - D\left(\frac{T_D}{T}\right)\right]. \tag{4}$$

Die **Debye-Funktion** nach (2.2.3./17)

$$D\left(\frac{T_D}{T}\right) = \frac{3T^3}{T_D{}^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \tag{5}$$

kann für kleine Werte x durch Reihenentwicklung

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^2}{1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \cdots} = x^2\left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} \mp \cdots\right)$$

berechnet werden. Integration für kleine Werte der oberen Grenze $\frac{T_D}{T}$ liefert

$$D\left(\frac{T_D}{T}\right) = 1 - \frac{3}{8}\frac{T_D}{T} + \frac{1}{20}\frac{T_D{}^2}{T^2} \mp \cdots. \tag{6}$$

Für die Freie Energie der Phononen folgt somit bei hohen Temperaturen

$$F = R\left[\frac{9}{8} T_D + 3T \ln\left(1 - e^{-\frac{T_D}{T}}\right) - TD\left(\frac{T_D}{T}\right)\right]. \tag{7}$$

Hieraus ergibt sich für die Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$= R\left[-3 \ln\left(1 - e^{-\frac{T_D}{T}}\right) + \frac{3}{e^{\frac{T_D}{T}} - 1}\frac{T_D}{T} + D\left(\frac{T_D}{T}\right) - D'\left(\frac{T_D}{T}\right)\frac{T_D}{T}\right]. \tag{8}$$

Darin bedeutet D' die Ableitung der DEBYE-Funktion nach dem Argument x_g. Hierfür erhält man auf Grund der Definition

$$D'(x_g) = \frac{d}{dx_g} D(x_g) = -\frac{9}{x_g{}^4} \int_0^{x_g} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + \frac{3}{e^{x_g} - 1}$$

$$= -\frac{3T}{T_D} D\left(\frac{T_D}{T}\right) + \frac{3}{e^{\frac{T_D}{T}} - 1}. \tag{9}$$

Mit dieser Bedeutung für D' folgt aus (8)

$$S = R\left[-3\ln\left(1 - e^{-\frac{T_D}{T}}\right) + 4D\left(\frac{T_D}{T}\right)\right]. \tag{10}$$

Damit ergibt sich für die Innere Energie bei hohen Temperaturen

$$U = R\left[\frac{9}{8}\,T_D + 3TD\left(\frac{T_D}{T}\right)\right] = 3R\left(T + \frac{1}{20}\,\frac{T_D^2}{T} \mp \cdots\right). \tag{11}$$

Die molare Wärmekapazität bei hohen Temperaturen ist

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R\left[D\left(\frac{T_D}{T}\right) - \frac{T_D}{T}\,D'\left(\frac{T_D}{T}\right)\right] = 3R\left(1 - \frac{1}{20}\,\frac{T_D^2}{T^2} \pm \cdots\right). \tag{12}$$

Durch das Hauptglied $3R$ wird das für hohe Temperaturen gültige **Dulong-Petitsche Gesetz** zum Ausdruck gebracht.

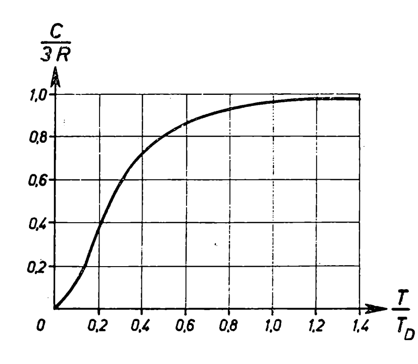


Bild 2.2.8. Molare Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur

Bild 2.2.8 zeigt die molare Wärmekapazität der Phononen in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit den vorgegebenen Werten erhält man aus (11) für die gespeicherte Wärmeenergie

$$U = 3 \cdot 1{,}986 \cdot 300\left(1 + \frac{1}{20} \cdot \frac{80^2}{300^2} - + \cdots\right) \text{kcal kmol}^{-1}$$

$$= 1{,}749 \cdot 10^3 \text{ kcal kmol}^{-1} = 7510 \text{ kJ kmol}^{-1},$$

während aus (12) für die molare Wärmekapazität

$$C = 3 \cdot 1{,}986\left(1 - \frac{1}{20}\,\frac{80^2}{300^2} + - \cdots\right) \text{kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$= 5{,}95 \text{ kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 24{,}86 \text{ kJ kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

folgt.

2.2.5. Mittlere freie Weglänge der Phononen und Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitung in einem Festkörper erfolgt im wesentlichen als Diffusionsprozeß durch Stöße der Phononen. Diese können wie Gasteilchen behandelt werden. Ihre mittlere freie Weg-

länge λ wird durch die Streuung an anderen Phononen und an Kristallfehlstellen verursacht (vgl. 3.1.).
Leiten Sie nach diesem Modell eine Formel für die Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers ab. Bestimmen Sie die mittlere freie Weglänge der Phononen und die Zeit τ zwischen zwei Stößen bei 0 °C. Dabei ist die Phasengeschwindigkeit gemäß (2.2./20) für die Ausbreitung einer mechanischen Welle in der [1 0 0]-Richtung mit $v_s = 3{,}2\ \mathrm{km\,s^{-1}}$ zugrunde zu legen. Die spezifische Wärmekapazität des Kupfers beträgt $c = 0{,}092\ \mathrm{kcal\,kg^{-1}\,K^{-1}} = 0{,}385\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$, die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa' = 0{,}092\ \mathrm{kcal\,m^{-1}\,K^{-1}\,s^{-1}} = 385\ \mathrm{Wm^{-1}\,K^{-1}}$, die Dichte $d = 8{,}9\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$.

Lösung:

Wir betrachten einen langen Stab mit Temperaturgefälle in der [1 0 0]-Richtung, d. h. in Richtung der x-Achse. In einer Sekunde wird durch die Flächeneinheit die Wärmemenge

$$Q = -\varkappa' \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \tag{1}$$

transportiert.
Bezeichnet N die Anzahl der Kristallbausteine je Raumeinheit, so bewegen sich zu jedem Zeitpunkt im Mittel $\frac{N}{2}$ Teilchen mit einer Komponente in Richtung der positiven x-Achse. Sie besitzen dabei im Mittel die Geschwindigkeitskomponente v_x in Richtung der x-Achse. Der von ihnen erzeugte Teilchenstrom in Richtung der x-Achse ist $\frac{N}{2}\, v_x$. Er wird durch einen gleich großen Strom in der entgegengesetzten Richtung ausgeglichen.
Bei der Bewegung eines Phonons aus einem Gebiet mit der Temperatur $T + \Delta T$ in ein Gebiet mit der Temperatur T gibt dieses an die Umgebung die Wärmeenergie

$$\Delta Q = \frac{C}{N_\mathrm{A}}\, \Delta T \tag{2}$$

ab. C bedeutet die molare Wärmekapazität, N_A die Avogadrosche Konstante. Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem Anfangs- und dem Endpunkt einer freien Weglänge beträgt

$$\Delta T = -\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\, v_x \tau . \tag{3}$$

Durch die mit Komponenten in der positiven x-Achse bewegten Teilchen wird im Endeffekt in Richtung des Temperaturgefälles die gleiche Wärmemenge übertragen wie durch die Teilchen mit Komponenten in Richtung der negativen x-Achse. Insgesamt ergibt sich der Energiefluß

$$Q = N v_x\, \Delta Q = -N v_x^2 \tau \frac{C}{N_\mathrm{A}} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -v_x^2 \tau c' \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}, \tag{4}$$

wobei c' die Wärmekapazität je Kubikmeter bedeutet.
Wir berücksichtigen, daß bei Gleichwertigkeit aller Geschwindigkeitsrichtungen die Beziehung

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v_s^2, \quad \text{d. h.} \quad v_x^2 = \frac{v_s^2}{3} \tag{5}$$

gilt. Ferner können wir

$$v_s \tau = \lambda \tag{6}$$

setzen. Damit folgt

$$Q = -\frac{1}{3} v_s \lambda c' \frac{dT}{dx}. \tag{7}$$

Aus dem Vergleich dieser Formel mit (1) erhält man

$$\varkappa' = \frac{1}{3} v_s \lambda c'. \tag{8}$$

Die Wärmekapazität c' je Kubikmeter hängt mit der Wärmekapazität c je Kilogramm gemäß

$$c' = dc \tag{9}$$

zusammen. Wir lösen (8) nach λ auf und setzen die vorgegebenen Größen ein. Damit folgt für die mittlere freie Weglänge der Phononen

$$\lambda = \frac{3\varkappa'}{v_s c d} = \frac{3 \cdot 0{,}092}{3{,}2 \cdot 10^3 \cdot 0{,}092 \cdot 8{,}9 \cdot 10^3} \text{ m} = 105 \text{ nm}.$$

Für die Zeit zwischen zwei Stößen ergibt sich

$$\tau = \frac{\lambda}{v_s} = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-7}}{3{,}2 \cdot 10^3} \text{ s} = 3{,}3 \cdot 10^{-11} \text{ s}.$$

2.2.6. Wärmeausdehnung

Leiten Sie aus den Schwingungen des Kristallgitters den Wärmeausdehnungskoeffizienten eines festen Körpers ab und berechnen Sie diesen für Steinsalz NaCl. Der Exponent n des Abstoßungspotentials hat für NaCl den Wert 8,9.

Lösung:

Die Wärmeausdehnung läßt sich durch die anharmonischen Terme der Gitterenergie $U = U(r)$ erklären. Nach (2.1.2./1) und (2.1.2./4) erhalten wir für die Gitterenergie eines Ionenkristalles am absoluten Nullpunkt, bezogen auf einen Schwingungsfreiheitsgrad eines der $2N_A$ Ionen,

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{U}{2N_A} = -\frac{\alpha Z^2 e^2}{24\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{r_0^{n-1}}{n r^n} \right). \tag{1}$$

Wir entwickeln $\varepsilon = \varepsilon(r)$ in eine Reihe nach Potenzen der Auslenkung

$$x = r - r_0. \tag{2}$$

Nach Definition (2.1./5a) des Gleichgewichtsabstandes verschwindet für $r = r_0$ die erste Ableitung der Gitterenergie. Es ergibt sich somit die Reihe

$$\varepsilon(r) = \varepsilon(r_0) + \left(\frac{d^2\varepsilon}{dr^2} \right)_{r_0} \frac{(r - r_0)^2}{2} + \left(\frac{d^3\varepsilon}{dr^3} \right)_{r_0} \frac{(r - r_0)^3}{3!} + \cdots, \tag{3}$$

die wir abgekürzt

$$\varepsilon(r) = \varepsilon(r_0) + \varepsilon(x) \tag{3a}$$

mit

$$\varepsilon(x) = ax^2 + bx^3 + \cdots \tag{3b}$$

schreiben. Aus (1) erhalten wir

$$a = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0} = \frac{\alpha Z^2 e^2}{48\pi\varepsilon_0 r_0{}^3}(n-1), \tag{4}$$

$$b = \frac{1}{6}\left(\frac{\mathrm{d}^3\varepsilon}{\mathrm{d}r^3}\right)_{r_0} = -\frac{\alpha Z^2 e^2}{144\pi\varepsilon_0 r_0{}^4}(n^2+3n-4). \tag{5}$$

Der Kristall stellt ein System von Oszillatoren dar. Ihre Auslenkungen x sind statistisch verteilt. Für die mittlere Auslenkung $\bar{x}$ folgt nach der BOLTZMANN-Statistik

$$\bar{x} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}}\,\mathrm{d}x}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}}\,\mathrm{d}x}. \tag{6}$$

Wir können mit kleinen Auslenkungen x rechnen, so daß die Beiträge der Glieder von der dritten Ordnung an klein gegen kT sind:

$$bx^3 \ll kT. \tag{7}$$

Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Berechnung der Integrale genähert durch Reihenentwicklung vornehmen:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}}\,\mathrm{d}x = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{ax^2}{kT}}\left(x - \frac{b}{kT}x^4 \pm \cdots\right)\mathrm{d}x = -\frac{b}{kT}\,\frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{\left(\frac{a}{kT}\right)^{\frac{5}{2}}}. \tag{8}$$

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}}\,\mathrm{d}x = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{ax^2}{kT}}(1 \pm \cdots)\,\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}\,\sqrt{kT}}{\sqrt{a}}. \tag{9}$$

In (8) liefert der Summand mit dem Faktor x keinen Beitrag, da sich die Integrale von $-\infty$ bis 0 und von 0 bis $+\infty$ gegenseitig aufheben. Die **Gammafunktion** hat den Wert

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}. \tag{10}$$

Setzt man (8) und (9) zusammen mit (10) in (6) ein, so ergibt sich

$$\bar{x} = -\frac{3b}{4a^2}kT. \tag{11}$$

Unter Verwendung der Beziehungen (4) und (5) folgt für die relative Längenausdehnung

$$\frac{\bar{x}}{r_0} = \frac{12\pi\varepsilon_0 r_0(n^2 + 3n - 4)}{\alpha Z^2 e^2 (n-1)^2} kT. \tag{12}$$

Man erhält somit den linearen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha' = \frac{1}{l}\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\frac{\bar{x}}{r_0} = \frac{12\pi k\varepsilon_0 r_0(n^2 + 3n - 4)}{\alpha Z^2 e^2 (n-1)^2}. \tag{13}$$

(12) und (13) gelten unter der Voraussetzung, daß die Freiheitsgrade der Oszillation vollständig eingeschwungen sind und daher die BOLTZMANN-Statistik angewandt werden kann. Diese Voraussetzung ist für Kristalle bei Zimmertemperatur im allgemeinen erfüllt, nicht jedoch in der Nähe des absoluten Nullpunktes. (13) gibt daher den linearen Ausdehnungskoeffizienten nur bei hinreichend hohen Temperaturen richtig wieder.
Mit den vorgegebenen Werten nach Tab. 2.1.2 und Tab. 2.1.3 folgt

$$\alpha' = \frac{12 \cdot 3{,}14 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 2{,}82 \cdot 10^{-10}\,(8{,}9^2 + 3 \cdot 8{,}9 - 4)}{1{,}75 \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2\, 7{,}9^2}\,\mathrm{K}^{-1} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1}.$$

Der genaue Meßwert ist $\alpha' = 4{,}0 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1}$.

2.2.7. Grüneisen-Beziehung

Untersuchen Sie die Abhängigkeit der DEBYE-Temperatur vom äußeren Druck für Silber. Silber hat die Dichte $d = 10{,}5\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$, die relative Atommasse $A_r = 107{,}87$, die spezifische Wärmekapazität $c = 0{,}0559\ \mathrm{kcal\,kg^{-1}\,K^{-1}} = 0{,}234\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$, den Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha' = 1{,}9 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1}$ (vgl. Tab. 2.2.2).

Lösung:

Wir berechnen den Druck P gemäß

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

Setzen wir F nach (2.2.4./7) ein und berücksichtigen die Abhängigkeit der DEBYE-Temperatur vom Molvolumen V, so folgt

$$P = -\frac{9}{8} R \frac{\mathrm{d}T_\mathrm{D}}{\mathrm{d}V} - \frac{3RT}{T_\mathrm{D}} D\left(\frac{T_\mathrm{D}}{T}\right)\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{D}}{\mathrm{d}V}. \tag{2}$$

Dabei findet die Beziehung (2.2.4./9) Anwendung.
Der isobare Ausdehnungskoeffizient eines Stoffes ist durch

$$\alpha = 3\alpha' = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{3}$$

der isochore Druckkoeffizient β durch

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{4}$$

die isotherme Kompressibilität $\varkappa$ durch

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{5}$$

definiert. Diese drei Größen sind durch die thermodynamische Identität

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \tag{6}$$

miteinander verbunden, die aus der allgemeinen Verknüpfung

$$f(P, V, T) = 0$$

zwischen Druck, Volumen und Temperatur folgt. An Stelle von (6) können wir auch schreiben

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha}{\varkappa}. \tag{7}$$

Andererseits folgt aus (2) durch Differentiation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{3R}{T_\mathrm{D}}\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{D}}{\mathrm{d}V}\left[D\left(\frac{T_\mathrm{D}}{T}\right) - D'\left(\frac{T_\mathrm{D}}{T}\right)\frac{T_\mathrm{D}}{T}\right]. \tag{8}$$

Aus dem Vergleich dieses Ausdrucks mit (2.2.4./12) erhält man

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -C\frac{1}{T_\mathrm{D}}\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{D}}{\mathrm{d}V}, \tag{9}$$

wobei C die molare Wärmekapazität angibt. Hieraus folgt durch Vergleich mit (7) die **Grüneisen-Beziehung**

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\ln T_\mathrm{D} = \frac{1}{T_\mathrm{D}}\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{D}}{\mathrm{d}V} = -\frac{\alpha}{\varkappa C}}. \tag{10}$$

Der Ausdruck

$$-\frac{V}{3T_\mathrm{D}}\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{D}}{\mathrm{d}V} = \frac{V\alpha'}{C\varkappa} = \gamma, \tag{10a}$$

wobei für V und C im allgemeinen die auf ein Kilomol bezogenen Größen eingesetzt werden, ist der **Grüneisen-Parameter** (vgl. Tab. 2.2.4). Stellt man die Debye-Temperatur T_D in Abhängigkeit vom Druck P dar, so ergibt sich aus (10) unter Verwendung von (5) die Grüneisen-Beziehung in der Form

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}P}\ln T_\mathrm{D} = \frac{1}{T_\mathrm{D}}\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{D}}{\mathrm{d}P} = V\frac{\alpha}{C}}. \tag{11}$$

Das Molvolumen des Silbers errechnet sich aus seiner molaren Masse und aus seiner Dichte:

$$V = \frac{M}{d} = \frac{107{,}88}{10{,}5 \cdot 10^3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} = 10{,}27 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}.$$

Der Raumausdehnungskoeffizient α ist dreimal so groß wie der lineare α'. Die atomare Wärmekapazität folgt durch Multiplikation der spezifischen Wärmekapazität c mit der molaren Masse. Ferner ist die Umrechnung von kcal in J zu beachten. Somit ergibt sich aus (11)

$$\frac{1}{T_\text{D}} \frac{\text{d}T_\text{D}}{\text{d}P} = \frac{10{,}27 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 1{,}9 \cdot 10^{-5}}{107{,}88 \cdot 0{,}234 \cdot 10^3} \text{ N}^{-1}\text{m}^2 = 2{,}32 \cdot 10^{-11} \text{N}^{-1} \text{m}^2$$

bzw.

$$\frac{\text{d}T_\text{D}}{\text{d}P} = \frac{2{,}33 \cdot 10^{-11}}{1{,}02 \cdot 10^{-5}} \cdot 239 \text{ K at}^{-1} = 0{,}543 \cdot 10^{-3} \text{ K at}^{-1}$$

$$= 5{,}54 \cdot 10^{-4} \text{ K bar}^{-1}.$$

Ein äußerer Druck von 1 bar erhöht somit die DEBYE-Temperatur T_D um $0{,}554 \cdot 10^{-3}$ K.



Aufgaben

A 2.2.1. Wie groß ist die Energie der Phononen im Frequenzbereich zwischen 4,0 MHz und 4,1 MHz für einen Quarzkristall mit dem Volumen 1 cm³ ($v_\text{s} = 6000$ m s^{-1}) bei 300 K?

A 2.2.2. Auf Eis fällt Licht der Wellenlänge $\lambda = 455$ nm. Unter dem Winkel 65° gegen den einfallenden Strahl wird als Folge der BRILLOUIN-Streuung Licht beobachtet. Berechnen Sie die Frequenz der hierdurch ausgelösten mechanischen Schwingung. Wie groß ist die relative Frequenzverschiebung der gestreuten Strahlung ($v_\text{s} = 3230$ m s^{-1}, $n = 1{,}31$)?

A 2.2.3. Berechnen Sie zur vorangegangenen Aufgabe den Pseudoimpuls des erzeugten Phonons.

A 2.2.4. Die Messung des Streuspektrums bei der Streuung von Licht an Wasser ergibt für die Wellenlänge $\lambda = 632{,}8$ nm zwei Nebenmaxima. Gegen das vom ungestreuten Licht verursachte Hauptmaximum beträgt die Wellenzahlverschiebung in den Nebenmaxima

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{\Delta\nu}{c} = \mp 14{,}4 \text{m}^{-1}$$

(oberes Vorzeichen für Phononenvernichtung, unteres für Phononenerzeugung). Geben Sie die Frequenz der Phononen für die Streumaxima an. Welcher Wert ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit, wenn die Streukurve für einen Ablenkwinkel von 90° aufgenommen wurde? Die Brechzahl beträgt $n = 1{,}33$.

A 2.2.5. Berechnen Sie aus den Schwingungen des Kristallgitters den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten der Zinkblende (Exponent $n = 5{,}0$, vgl. ferner Tab. 1.1.1 und Aufgabe A 1.1.16).

A 2.2.6. Bestimmen Sie für einen Ionenkristall die Unsicherheit bei der Bestimmung des im Abstoßungspotential auftretenden Exponenten n aus dem Längenausdehnungskoeffizienten α'.

A 2.2.7. Berechnen Sie die Zahl möglicher Longitudinalwellen des Frequenzbereiches 440···445 Hz in einem Raum mit dem Volumen $V = 10000\ \text{m}^3$ ($c = 340\ \text{m s}^{-1}$).

A 2.2.8. Bestimmen Sie für einen würfelförmigen Hohlraum mit der Kantenlänge $3 \cdot 10^{-15}$ m (Elementarlänge) bei einer Schwingung der Frequenz $3 \cdot 10^{22}$ Hz (oberste Grenze zulässiger Frequenz) die Ausdehnung des Frequenzintervalls mit genau einer möglichen Schwingung (Phasengeschwindigkeit gleich Lichtgeschwindigkeit).

A 2.2.9. Wie groß ist die Nullpunktenergie des Kupfers ($T_D = 315$ K)?

A 2.2.10. Welche Grenzfrequenz hat KBr ($T_D = 180$ K)?

A 2.2.11. Welche molare Wärmekapazität hat KBr für $T = 900$ K?

A 2.2.12. Wie groß sind die molare Wärmekapazität und die spezifische Wärmekapazität für Aluminium bei $T = 50$ K ($T_D = 400$ K)? Die relative Atommasse des Aluminiums beträgt $A_r = 26{,}98$.

A 2.2.13. Berechnen Sie die Energie eines Schallquants der Frequenz 10 kHz.

A 2.2.14. Berechnen Sie die molare Wärmekapazität des Kupfers ($T_D = 315$ K) für den Siedepunkt des Heliums ($T = 4{,}2$ K).

A 2.2.15. Untersuchen Sie die Abweichung der molaren Wärmekapazität des Bleis ($T_D = 90$ K) vom DULONG-PETITschen Gesetz für den Schmelzpunkt 327 °C.

A 2.2.16. Untersuchen Sie die Abhängigkeit der DEBYE-Temperatur vom Molvolumen für Wolfram (spezifische Wärmekapazität $c = 0{,}0338\ \text{kcal kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$, relative Atommasse $A_r = 183{,}9$, Längenausdehnungskoeffizient $\alpha' = 0{,}45 \cdot 10^{-5}$, Elastizitätskoeffizient $C_{11} = 5{,}23 \cdot 10^{11}\ \text{N m}^{-2}$, $C_{12} = 2{,}045 \cdot 10^{11}\ \text{N m}^{-2}$, $T_D = 315$ K).

A 2.2.17. Leiten Sie für hohe Temperaturen $T \gg T_D$ eine Formel für die Differenz $C_p - C_v$ der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur ab.

A 2.2.18. Berechnen Sie aus den Daten in Tab. 2,2.2 und 2.2.3 für Aluminium die mittlere freie Weglänge der Phononen bei Zimmertemperatur ($\varkappa' = 0{,}057\ \text{kcal m}^{-1}\ \text{K}^{-1}\ \text{s}^{-1}$, $v_s = 5{,}1 \cdot 10^3\ \text{m s}^{-1}$).

A 2.2.19. Berechnen Sie den GRÜNEISEN-Parameter γ für Aluminium aus den nach Tab. 2.2.2 und Tab. 2.2.3. gegebenen Materialgrößen ($\varkappa = 9{,}64 \cdot 10^{-12}\ \text{m}^2\ \text{N}^{-1}$).

A 2.2.20. Geben Sie für Kupfer die Änderung seiner DEBYE-Temperatur an, wenn ein äußerer Druck von 981 bar = 1000 at auf das Material wirkt ($T_D = 315$ K, $\alpha' = 16{,}7 \times \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, $c = 0{,}092\ \text{kcal kg}^{-1}\ \text{K}^{-1} = 0{,}385\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$, $d = 8{,}9\ \text{g cm}^{-3}$).

3. Elektrische und optische Eigenschaften idealer und realer Kristalle

3.1. Atomare Fehlstellen in realen Kristallen



Einführung

Fehlstellen in realen Kristallen

In den realen Kristallen treten stets Abweichungen von der idealen periodischen Gitterstruktur auf. Eigenschaften des Festkörpers, die auf Kristallfehler zurückzuführen sind, heißen **strukturunempfindlich.** Sie werden quantitativ durch Zahl, Anordnung und Art der Gitterfehlstellen bestimmt. Strukturempfindlich sind z. B. die Ionen- und die Elektronenleitung in **Isolatoren**, Diffusion, Plastizität, Kristallfestigkeit.
Dagegen heißen Eigenschaften, die nur durch Gitterstruktur, nicht jedoch durch die Gitterfehlstellen zu erklären sind, **strukturempfindlich**. Zu diesen gehören u. a. die spezifische Wärmekapazität, die Elastizität und Kompressibilität, die Wärmeausdehnung, die elektrische Leitung in Leitern durch Elektronen, Dia- und Paramagnetismus, Dispersion. Die Unterscheidung der Festkörpereigenschaften in strukturunempfindliche und strukturempfindliche geht auf SMEKAL zurück.
Lassen sich die Fehlstellen in einzelnen Punkten lokalisieren, so werden sie als **atomare Fehlstellen,** Punktfehler bzw. Fehlstellen nullter Ordnung bezeichnet. Fehlordnungen, die über ganze Linien erstreckt auftreten, heißen **lineare Fehlstellen** bzw. Fehlstellen erster Ordnung; flächenhaft vorhandene Fehlstellen sind Fehlstellen zweiter, räumlich auftretende Kristallfehler Fehlstellen dritter Ordnung.
Atomare Fehlstellen können in Form von Fremdatomen, unbesetzten Plätzen oder Zwischengitteranordnungen auftreten. Im folgenden werden zunächst reine Kristalle vorausgesetzt, so daß Fehlstellen als Folge von Verunreinigungen von der Betrachtung ausgeschlossen werden können.

Atomare Fehlstellen

Für die elektrischen und optischen Eigenschaften realer Kristalle sowie für die Diffusion sind besonders atomare Fehlstellen von Interesse. Auf diese werden die vorliegenden Betrachtungen beschränkt.

Durch eine leere Gitterstelle und einen dafür auf der Kristalloberfläche angeordneten Kristallbaustein (vgl. Bild 3.1.1) wird das Kristallvolumen vergrößert und gleichzeitig die Kristalldichte gegenüber dem idealen Kristall verringert. Sie wird als **Schottky-Defekt** bzw. Schottkysche Fehlordnung bezeichnet.
Zwischen den Gitterpunkten des Kristalls befinden sich in regelmäßiger Verteilung Stellen, die als Fehlordnung ebenfalls besetzt werden können. Sie werden als **Zwischengitterplätze** bezeichnet. Entsteht die atomare Fehlstelle durch das Auswandern

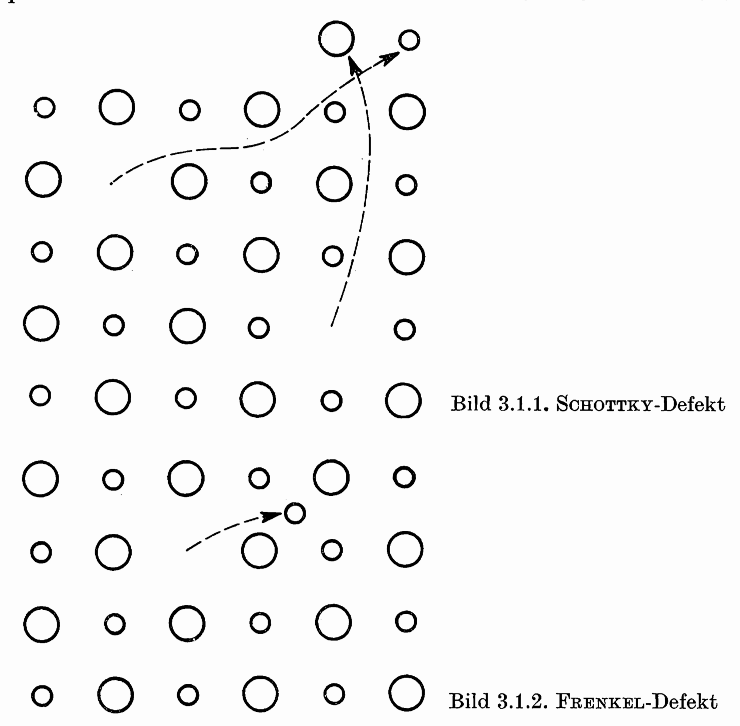


Bild 3.1.1. Schottky-Defekt

Bild 3.1.2. Frenkel-Defekt

des Kristallbausteins auf einen Zwischengitterplatz, so heißt sie Frenkelsche Fehlordnung oder **Frenkel-Defekt** (vgl. Bild 3.1.2). Durch Frenkel-Defekte bleiben das Volumen und damit die Dichte des Kristalls unverändert. Die Zwischengitterbausteine benötigen zwar im allgemeinen Platz; dafür wird jedoch das Gitter um einen kleinen Wert elastisch verformt, so daß die gesamte Volumenänderung vernachlässigt werden kann.
Im realen Kristall treten beide Arten von Fehlstellen nebeneinander auf. Bei den meisten Kristallen überwiegen Schottky-Defekte. Ein stärkeres Auftreten von Frenkel-Defekten zeigen die Silberhalogenide AgCl und AgBr.
Die Fehlstellen eines Festkörpers haben infolge der Wärmebewegung die Tendenz zur gleichmäßigen Verteilung über den gesamten Festkörper. Diese Eigenschaft gilt sowohl für die Fehlstellen als auch für Fremdstoffe. Sie tritt meßbar als **Diffusion** in Erscheinung.

Der durch Diffusion ausgelöste Teilchenstrom J_N ist dem Konzentrationsgefälle proportional. Er wird durch das **I. Ficksche Gesetz**

$$J_N = -D \operatorname{grad} N \tag{1}$$

bestimmt. $N = N(x, y, z)$ bezeichnet die Konzentration der Teilchen, d. h. ihre Anzahl, bezogen auf einen Kubikmeter. Die Größe D heißt der Diffusionskoeffizient (vgl. [3] 3.4.5.).
Der Diffusionskoeffizient D wächst mit zunehmender Temperatur nach einem Exponentialgesetz:

$$D = D_0 \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}}. \tag{2}$$

ε_A kennzeichnet die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses. Sie geht auf die Anziehungs- und Abstoßungskräfte durch benachbarte Teilchen zurück. Beim Verlassen eines Gitterplatzes muß der Kristallbaustein gegen diese Kräfte eine Energieschwelle überwinden. Das Wandern durch den Kristall ist ebenfalls mit einem Energieaustausch verbunden. Daher können nur Teilchen, die eine ausreichende Energie

$$\varepsilon > \varepsilon_A$$

besitzen, diffundieren.
Nach dem GIBBSschen Verteilungsgesetz (vgl. [3] 2.1.) ist der Anteil dieser Teilchen

$$\frac{\Delta N}{N} = \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}}. \tag{3}$$

Die Kristallbausteine führen im Gitter Schwingungen aus. Bei jeder Auslenkung besteht entsprechend den statistischen Gesetzmäßigkeiten eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, daß das betrachtete Teilchen den Potentialwall überwindet und den Gitterplatz verläßt. Das läßt sich auch so auffassen, daß jedes Teilchen ν-mal in einer Sekunde gegen den Potentialwall stößt. Bei jedem Stoß ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Potentialschwelle überwunden wird, durch (3) gegeben. Für die mittlere Anzahl der Platzwechsel eines Teilchens in einer Sekunde folgt daraus

$$\varrho = \nu \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}}. \tag{4}$$

ν wird als **Sprungfrequenz** bezeichnet. Da nicht jede Auslenkung bis an die Potentialschwelle führt, ist die Sprungfrequenz ν kleiner als die Schwingungsfrequenz der Kristallbausteine.



Probleme

3.1.1. Schottky-Defekt

Berechnen Sie den Anteil SCHOTTKYscher Fehlstellen im Gleichgewicht bei $T = 500$ K für den Kupferkristall und für den Steinsalzkristall. Die Aktivierungsenergie zur Bildung einer Gitterlücke im Kupferkristall beträgt $\varepsilon_S = 0{,}90$ eV. Bei einem Ionenkristall treten wegen der elektri-

schen Neutralität im allgemeinen Fehlstellen paarweise auf. Für Steinsalz NaCl ist zur Erzeugung eines Fehlstellenpaares die Energie $\varepsilon = 2{,}06$ eV aufzubringen.

Lösung:

Wir bestimmen zunächst für einen monoatomaren Kristall das statistische Gewicht W einer SCHOTTKYschen Fehlstellenverteilung. Die Anzahl der Möglichkeiten, von N Bausteinen des Kristalls nacheinander n zu entnehmen, beträgt

$$N(N-1)\dots(N-n+1).$$

Dabei hat man jedoch zu berücksichtigen, daß die Bausteine nicht voneinander unterschieden werden können, d. h., es ist ohne Bedeutung, in welcher Reihenfolge die einzelnen Bausteine entnommen werden. Hierdurch verringert sich die Zahl der möglichen Anordnungen von Fehlstellen im Kristall. Man kann die n Entnahmevorgänge

$$1, 2, \dots, n$$

nach $n!$ Möglichkeiten untereinander vertauschen, ohne daß ein neuer Zustand entsteht. Die Anzahl der Möglichkeiten, n Fehlstellen in einem Kristall mit N gleichen Teilchen anzuordnen, ist somit gleich

$$W = \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}. \tag{1}$$

Für die Entropiezunahme infolge der Schaffung von Fehlstellen folgt daraus

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{(N-n)!\,n!}. \tag{2}$$

Dabei wird $n \ll N$ vorausgesetzt und daher die Entropie der n zur Kristalloberfläche gebrachten Bausteine vernachlässigt. Wir können

$$N \gg 1, \quad n \gg 1$$

annehmen und die STIRLINGsche Näherung

$$\ln z! = z \ln z - z \tag{3}$$

anwenden. Damit ergibt sich aus (2)

$$S = k[N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]. \tag{4}$$

Es sei ε die aufzuwendende Energie, um einen Gitterbaustein von seinem Platz im Kristallverband zu entfernen und zur Kristalloberfläche zu bringen. Die Energie, um n Teilchen aus dem Kristall zu entfernen, beträgt

$$U = n\varepsilon. \tag{5}$$

Sie ist im Kristall als Beitrag der Fehlstellen zur Inneren Energie gespeichert. ε bzw. U werden als Aktivierungsenergie bezeichnet.
Für die Freie Energie der Fehlstellen erhält man aus (4) und (5)

$$F = U - TS = n\varepsilon - kT[N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]. \tag{6}$$

Der Kristall stellt ein thermodynamisches System mit konstantem Volumen dar. Auch die Temperatur kann als konstant angesehen werden. Ein thermodynamisches System mit konstantem Volumen und konstanter Temperatur verändert sich so lange, bis die Freie Energie ein Minimum angenommen hat. Der Gleichgewichtszustand ist durch

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0 \tag{7}$$

bestimmt. Wir setzen hierin den Ausdruck nach (6) ein und erhalten

$$\varepsilon - kT[\ln (N - n) - \ln n] = 0 \tag{8}$$

bzw.

$$\varepsilon = kT \ln \frac{N - n}{n}. \tag{9}$$

Berücksichtigt man hierin $n \ll N$, so kann $N - n$ durch N ersetzt werden. Durch Auflösen nach n folgt damit für die Zahl der SCHOTTKY-Defekte eines Kristalls

$$\boxed{n = N e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}. \tag{10}$$

Die Fehlstellen im Gitter eines reinen Metalls sind voneinander unabhängig. Wir setzen für die Fehlstellen des monoatomaren Kristalls

$$\varepsilon = \varepsilon_S.$$

Damit erhalten wir für den Anteil der Fehlstellen

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_S}{kT}}. \tag{11}$$

Wir betrachten den Ionenkristall. Es bezeichne n die Anzahl der Fehlstellenpaare, N die Anzahl der Ionenpaare, ε_P die Energie zur Schaffung eines SCHOTTKYschen Fehlstellenpaares. Das statistische Gewicht einer Verteilung von $2n$ Fehlstellen auf den Kristall ist gleich

$$W = \left[\frac{N!}{(N - n)!\, n!}\right]. \tag{12}$$

Dementsprechend folgt an Stelle von (2)

$$S = 2k \ln \frac{N!}{(N - n)!\, n!}, \tag{13}$$

während (5) unverändert bleibt. Für den Anteil der Fehlstellen erhält man an Stelle von Gleichung (11)

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_P}{2kT}}. \tag{14}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt für die relative Anzahl der SCHOTTKYschen Defekte im Kupferkristall nach (11)

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{0{,}90 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 500}\right) = e^{-20{,}86} = 8{,}6 \cdot 10^{-10}.$$

Der Anteil SCHOTTKYscher Fehlstellen im Steinsalzgitter ist nach (14) gleich

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{2{,}06 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 500}\right) = e^{-23{,}88} = 0{,}42 \cdot 10^{-10}.$$

3.1.2. Frenkel-Defekt

Berechnen Sie den Anteil der FRENKEL-Defekte für die Silberionen des Silberchlorids bei Zimmertemperatur $T = 300$ K. Die Energie zur Bildung einer FRENKELschen Fehlstelle beträgt für die Silberatome in AgCl $\varepsilon_F = 1{,}1$ eV.

Lösung:

Das Kristallgitter der Silberionen enthalte N Gitterpunkte als normale Plätze. Außerdem seien N' Zwischengitterplätze vorhanden. Die Anzahl N' der Zwischengitterplätze hängt von der Kristallstruktur ab. AgCl hat Steinsalzstruktur (vgl. 1.1.1. und Bild 1.1.5). Die Gesamtheit der positiven und negativen Ionen bilden ein einfaches kubisches Gitter, in dem sich Kationen und

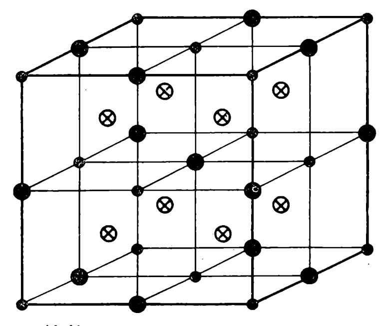


Bild 3.1.3. Anordnung der Zwischengitterplätze im Silberchlorid-Kristall

Anionen abwechseln. Zerlegt man den Elementarwürfel mit der Kantenlänge a (a Gitterkonstante) in acht kleine Würfel, deren Ecken durch die Ionen bestimmt sind (vgl. Bild 3.1.3), so befinden sich die Zwischengitterplätze in der Mitte der kleinen Würfel. Auf jeden Elementarwürfel mit der Kantenlänge a entfallen somit acht Zwischengitterplätze, während nach 1.1.1. für jede Ionenart je Elementarwürfel nur vier Gitterplätze vorhanden sind.
Die großen Anionen (vgl. Tab. 3.1.5) nehmen an der Auswanderung auf Zwischengitterplätze nicht teil. Jeder der acht Zwischengitterplätze eines Elementarwürfels kann daher von den kleineren Kationen eingenommen werden. Bezeichnet somit N die Anzahl der Gitterplätze, so

ist die Anzahl der Zwischengitterplätze

$$N' = 2N. \tag{1}$$

Die statistischen Gewichte für die Verteilung von n Fehlstellen auf N Gitterpunkte und von n fehlgeordneten Bausteinen auf N' Zwischengitterplätze sind durch (3.1.1./1) bestimmt. Das statistische Gewicht der Verteilung von n Fehlstellen auf N Gitterplätze mit N' Zwischengitterplätzen folgt als Produkt aus beiden Größen:

$$W = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}\,\frac{N'!}{(N'-n)!\,n!} \tag{2}$$

Analog (3.1.1./4) bis (3.1.1./6) ergeben sich Entropie, Innere Energie und Freie Energie. Die Gleichgewichtsbedingung (3.1.1./7) führt auf

$$\varepsilon = \varepsilon_F = kT\left(\ln\frac{N-n}{n} + \ln\frac{N'-n}{n}\right) = kT\ln\frac{(N-n)\,(N'-n)}{n^2}. \tag{3}$$

Hierin kann man $n \ll N$, $n \ll N'$ berücksichtigen und $N - n$ durch N, $N' - n$ durch N' ersetzen. Damit ergibt sich aus (3) durch Auflösen nach n

$$\boxed{n = \sqrt{NN'}\,e^{-\frac{\varepsilon_F}{2kT}}} \tag{4}$$

als Anzahl FRENKELscher Fehlordnungen der Metallionen.
Setzen wir hierin (1) ein, so erhalten wir als Anteil der unbesetzten Gitterstellen

$$\frac{n}{N} = \sqrt{2}\,e^{-\frac{\varepsilon_F}{2kT}}. \tag{5}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$\frac{n}{N} = 1{,}4\,\exp\left(-\frac{1{,}1\cdot 1{,}6\cdot 10^{-19}}{2\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300}\right) = 8\cdot 10^{-10}.$$

Bei den Silberhalogeniden tritt der FRENKEL-Defekt in weit stärkerem Maße als der SCHOTTKY-Defekt auf, so daß hier experimentelle Messungen möglich sind.

3.1.3. Diffusion

Untersucht wird das Diffundieren von Kohlenstoff in α-Eisen bei veränderlicher Temperatur. Für 100 °C wird $D = 4{,}3\cdot 10^{-18}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$, für 500 °C dagegen $D = 3{,}6\cdot 10^{-12}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$ gemessen. Die Gitterkonstante des α-Eisens beträgt $a = 0{,}286$ nm. Berechnen Sie aus diesen Angaben die Sprungfrequenz ν der Kohlenstoffteilchen in Eisen und geben Sie die Aktivierungsenergie ε_A an.

Lösung:

Wir gehen von einer Fremdstoffverteilung im Kristall aus, bei der die Ebenen gleicher Konzentration der Fremdteilchen mit den Gitterebenen übereinstimmen. Hierdurch erfolgt keine Einschränkung der Allgemeinheit, da der Diffusionskoeffizient eine Stoffkonstante ist, die nicht

von speziellen Konzentrationsverteilungen abhängt. Der Abstand zweier Ebenen kann gleich der Gitterkonstanten a gesetzt werden.
Es bezeichne N die Konzentration der Fremdteilchen, d. h. im vorliegenden Fall die Anzahl der Kohlenstoffatome, bezogen auf einen Kubikmeter.
Wir betrachten zwei parallele Ebenen von Zwischengitterplätzen. Die Richtung der Normalen auf beiden Ebenen wählen wir als x-Achse. Bei $x = x_0$ befinde sich die erste Zwischengitterschicht, bei $x = x_0 + a$ die zweite. Für die mittlere Zahl der Fremdatome je m³ auf der Zwischengitterschicht bei $x = x_0$ ergibt sich

$$S(x_0) = S = aN. \tag{1}$$

Die Konzentration der Fremdatome ist räumlich veränderlich. Für die Schicht in der Ebene $x = x_0 + a$ erhält man

$$S(x_0 + a) = S + a \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{x_0} = aN + a^2 \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{x_0}. \tag{2}$$

Bezeichnet man mit ν die mittlere Anzahl der Platzwechselvorgänge eines Teilchens je Sekunde, so folgt für den resultierenden Teilchenstrom von der Schicht höherer zur Schicht niedriger Konzentration

$$J_N = -\varrho[S(x_0 + a) - S(x_0)] = -\varrho a^2 \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{x_0}. \tag{3}$$

J_N wird positiv gezählt, wenn der Strom in Richtung der x-Achse fließt, negativ bei entgegengesetzter Richtung. Die Größe ϱ ist durch (3.1./4) gegeben. Setzen wir diese in (3) ein, so ergibt sich

$$J_N = -\nu a^2 \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}} \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{x_0}. \tag{4}$$

Verallgemeinert auf beliebige Verteilungen, gilt

$$J_N = -\nu a^2 \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}} \operatorname{grad} N, \tag{5}$$

wobei das negative Vorzeichen allgemein auf die Stromrichtung entgegen der Richtung des Gradienten der Konzentration hinweist.
Durch Vergleich mit (3.1./1) erhält man das Diffusionsgesetz in der Form (3.1./2)

$$D = D_0 \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}} \tag{6}$$

mit

$$D_0 = \nu a^2. \tag{7}$$

Zur Auswertung der vorgegebenen Meßwerte logarithmieren wir (6) und erhalten

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\varepsilon_A}{kT}. \tag{8}$$

Wird also $\ln D$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ aufgetragen, so erhält man eine Gerade (vgl. Bild 3.1.4). Wie man aus dieser entnimmt, ist für die betrachtete Diffusion

$$D_0 = 2{,}0 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}, \quad \varepsilon_A = 0{,}87\ \mathrm{eV}.$$

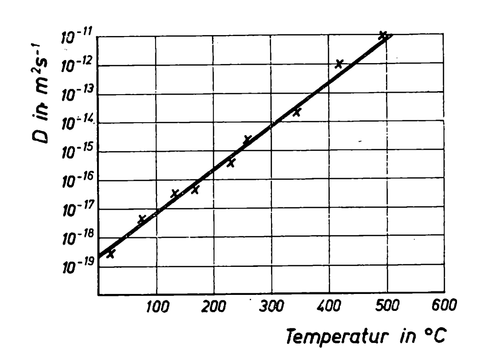


Bild 3.1.4. Diffusionskoeffizient D für das Diffundieren von Kohlenstoff in α-Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit $a = 0{,}286$ nm folgt aus (7) für die Sprungfrequenz

$$\nu = \frac{D_0}{a^2} = \frac{2{,}0 \cdot 10^{-6}}{(0{,}286 \cdot 10^{-9})^2}\ \mathrm{Hz} = 2{,}4 \cdot 10^{13}\ \mathrm{Hz}.$$

3.1.4. Einstein-Beziehung — Ionenleitfähigkeit des Silberbromids

Die Leitfähigkeit σ des Silberbromids AgBr beruht auf der Ionenleitung, d. h. der Ionendiffusion unter dem Einfluß eines von außen angelegten elektrischen Feldes. Bei der Messung zur Abhängigkeit der Ionenleitung von der Temperatur T ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln \sigma$ und $\frac{1}{T}$. Für 200 °C wird $\sigma = 6{,}2 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$, für 300 °C $\sigma = 2{,}1\ \Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$ gemessen.
Leiten Sie die Konstanten für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ab. Welche Energie ist für den Platzwechsel eines Ions erforderlich?

Lösung:

Zur Leitfähigkeit eines Mediums tragen die beweglichen Ionen und Elektronen bei. Beim Silberbromid sind bewegliche Elektronen, die zur Leitfähigkeit einen meßbaren Wert beisteuern, nicht vorhanden. Die Bromidionen nehmen wegen ihrer Größe (vgl. Tab. 3.1.5) am Ladungstransport nicht teil. Eine Stromleitung erfolgt daher nur durch die nach (3.1./3) beweglichen Silberionen.
Wir schreiben für die Leitfähigkeit

$$\sigma = b\,\Delta N q. \tag{1}$$

ΔN bezeichnet die Konzentration der wandernden Ladungsträger, d. h. der beweglichen Silberionen, q gibt ihre Ladung an. Im vorliegenden Fall ist $q = e$, wobei e die Elementarladung bedeutet. Der Proportionalitätsfaktor b ist eine temperaturabhängige Materialgröße und heißt **Beweglichkeit** (vgl. 3.3.). Die Beweglichkeit b der Ladungsträger ist durch die Beziehung

$$\boldsymbol{v} = b\boldsymbol{E} \tag{2}$$

definiert, wobei $\boldsymbol{v}$ die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger unter dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$ kennzeichnet.
In die Richtung des elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$ legen wir die x-Achse. Das angelegte elektrische Feld $\boldsymbol{E}$ ruft einen Ionenstrom der Stromdichte

$$j = \sigma E = b\,\Delta N q E \tag{3}$$

hervor. Hierdurch entsteht eine ungleichmäßige Verteilung der elektrischen Ladungen. Sie führt zu einem dem Strom (3) entgegengerichteten Diffusionsstrom der Dichte

$$j_{\mathrm{D}} = -D\,\frac{\mathrm{d}\,\Delta N}{\mathrm{d}x}\,q. \tag{4}$$

Das statistische Gleichgewicht ist hergestellt, wenn kein Transport von Ladungsträgern mehr festzustellen ist, also

$$j + j_{\mathrm{D}} = 0 \tag{5}$$

gilt. Setzt man (3) und (4) in (5) ein, so ergibt sich die Differentialgleichung

$$qbE\,\Delta N(x) - Dq\,\frac{\mathrm{d}\,\Delta N(x)}{\mathrm{d}x} = 0. \tag{6}$$

Ihre Lösung lautet

$$\Delta N(x) = \Delta N_0\,\mathrm{e}^{\frac{bEx}{D}}. \tag{7}$$

Andererseits kann die sich herausbildende Verteilung $N = N(x)$ aus den Gesetzen der Statistischen Physik abgeleitet werden.
Befinden sich Ionen mit der elektrischen Ladung q in einem konstanten elektrischen Feld $E = E_0$, so ist für eine Auslenkung um die Strecke x die Energie

$$\varepsilon = -qEx \tag{8}$$

aufzuwenden. Eine Verschiebung in Richtung der x-Achse ist mit einem Energiezuwachs, eine Verschiebung in Richtung der negativen x-Achse, also dem elektrischen Feld entgegen, mit einer Energieaufwendung verbunden. Nach dem Gibbsschen Gesetz folgt für die Konzentration der Ladungsträger im Gleichgewicht ein Verteilungsgesetz der Form

$$\Delta N(x) = \Delta N_0\,\mathrm{e}^{\frac{qEx}{kT}}. \tag{9}$$

Der Vergleich der Formeln (7) und (9) ermöglicht, die Leitfähigkeit infolge des Ionentransportes auf die Gesetze der Diffusion zurückzuführen bzw. die **Beweglichkeit** b der Ladungsträger durch den Diffusionskoeffizienten D auszudrücken.

Aus dem Vergleich der Exponenten in (7) und in (9) folgt die

$$\boxed{\text{Einstein-Beziehung } b = \frac{qD}{kT}} \tag{10}$$

als Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit der Ionen und dem Diffusionskoeffizienten. Setzt man (10) in (1) ein, so ergibt sich für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{\Delta N q^2 D}{kT}. \tag{11}$$

Der Diffusionskoeffizient hängt nach (3.1.3./6) von der Temperatur in der Form

$$D = D_0 e^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}} \tag{12}$$

ab.
Wir setzen (12) in (11) ein und erhalten damit für die Ionenleitfähigkeit

$$\sigma = \frac{N q^2 D_0}{kT} e^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}}. \tag{13}$$

Hierin kann die Temperaturabhängigkeit des Faktors

$$\sigma_0 = \frac{N q^2 D_0}{kT} \tag{14}$$

gegen die der Exponentialfunktion vernachlässigt werden. Wir schreiben daher

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}} \tag{15}$$

und behandeln σ_0 wie eine Konstante.
Kennt man zwei Wertepaare σ_1, T_1 und σ_2, T_2, so bestehen die Beziehungen

$$\sigma_1 = \sigma_0 e^{-\frac{\varepsilon_A}{kT_1}}, \tag{16}$$

$$\sigma_2 = \sigma_0 e^{-\frac{\varepsilon_A}{kT_2}}. \tag{17}$$

Hieraus folgt für die unbekannten Größen ε_A und σ_0

$$\varepsilon_A = \frac{kT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \tag{18}$$

$$\lg \sigma_0 = \frac{T_1 \lg \sigma_1 - T_2 \lg \sigma_2}{T_1 - T_2} \quad \text{mit } \sigma_0 \text{ in } \Omega^{-1}\,\text{m}^{-1}. \tag{19}$$

Mit den vorliegenden Werten erhalten wir aus (18) und (19)

$$\varepsilon_A = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 473 \cdot 573}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 100} \frac{1}{0,434} \lg \frac{2,1}{0,062} \text{ eV} = 0,82 \text{ eV},$$

$$\lg \sigma_0 = \frac{573 \lg 2,1 - 473 \lg 0,062}{100} = 7,56.$$

3.1.5. Farbzentren

Wird ein Alkalihalogenidkristall in der Dampfatmosphäre seines eigenen Alkalis erhitzt, so entsteht eine charakteristische Verfärbung. Sie ist im wesentlichen vom Kation abhängig, geringfügig von der Temperatur. Das Absorptionsband, das der entstandenen Verfärbung im durchgehenden Licht entspricht, wird nach Pohl **F-Bande** genannt. Die eine Färbung verursachenden Störstellen im Kristall heißen **F-Zentren**. Das Verfahren wird als additive Verfärbung bezeichnet. Bei der Bildung eines F-Zentrums setzt sich ein Kation in eine Kationenlücke, während die Anionenlücke von einem Elektron umkreist wird. Das Elektron ist nicht genau lokalisierbar. Seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit entfällt zum größten Teil auf die Anionen-Fehlstelle, zum geringeren Teil auf die ihr benachbarten sechs Kationen.

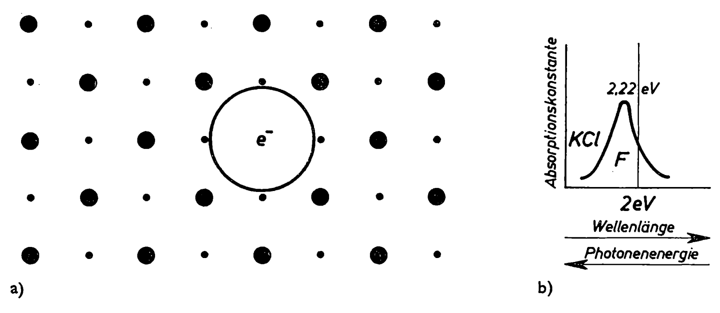


Bild 3.1.5. Struktur eines F-Zentrums in KCl.
a) Atomare Struktur, b) Absorptionsbande

Bild 3.1.5 zeigt die F-Bande in KCl und ihre Struktur. Zur Erzeugung von F-Zentren werde ein KCl-Kristall auf 760 °C $\triangleq$ 1033 K erhitzt und dabei von Kaliumdampf unter Atmosphärendruck umgeben. Die angegebene Temperatur liegt über dem Siedepunkt des Kaliums (753 °C), jedoch unter dem Schmelzpunkt des Kaliumchlorids (772 °C). Berechnen Sie den Anteil der erzeugten F-Zentren. Die Bildungsenergie bei der Erzeugung eines F-Zentrums beträgt für KCl $\varepsilon_B = 0,10$ eV. Kalium hat die relative Atommasse $A_r = 39,1$.

Lösung:

Zwischen den F-Zentren und dem Kaliumdampf bildet sich ein thermodynamisches Gleichgewicht aus. Die Gleichgewichtskonstante kann aus den Chemischen Potentialen beider Komponenten berechnet werden. Das **Chemisches Potential** ist nach [3] 3.3. gemäß

$$\mu_C = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \frac{G}{N} = \frac{U + PV - TS}{N} \tag{1}$$

als Freie Enthalpie je Teilchen definiert. Darin bezeichnet U die Innere Energie, P den Druck, S die Entropie des Metalldampfes. Bei Kenntnis der Freien Energie F erhält man μ_C auch aus

$$\mu_C = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}. \tag{2}$$

Für das einatomige Gas ist nach [3] 2.3.1.

$$F = -NkT + NkT \ln \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}, \tag{3}$$

wobei $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J s das PLANCKsche Wirkungsquantum, m die Teilchenmasse und N die Anzahl der Teilchen je Kubikmeter angeben. Im folgenden unterscheiden wir zwischen der Konzentration N_e der Elektronen und der Konzentration N_M der Metallatome.
Setzt man (3) in (2) ein, so ergibt sich als Chemisches Potential μ_M des Metalldampfes

$$\mu_M = kT \ln N_M \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}. \tag{4}$$

Die Berechnung des Chemischen Potentials der F-Zentren erfolgt nach den statistischen Verteilungsgesetzen für Elektronen, d. h. nach der FERMI-DIRAC-Statistik (vgl. 3.3 sowie [3] 4.1.2.). Wir benutzen dabei die Beziehungen

$$F = U - TS \tag{5}$$

und

$$S = k \ln W, \tag{6}$$

wobei W das statistische Gewicht der Elektronenverteilung auf die Fehlstellen angibt. Bei der FERMI-DIRAC-Verteilung ist jede Zelle (hier Fehlstelle) entweder mit einem Teilchen besetzt oder leer. Verteilungen, die sich nur durch die Belegung mit zwei verschiedenen Elektronen *1* oder *2* unterscheiden, zählen als ein Zustand, da gleichartige Elementarteilchen prinzipiell nicht unterscheidbar sind. Liegen n Fehlstellen vor, auf die N_e Elektronen zu verteilen sind, so ist die Anzahl möglicher Verteilungen, das statistische Gewicht der Verteilung (vgl. Bild 3.1.6),

$$W = \frac{n!}{N_e!\,(n - N_e)!}. \tag{7}$$

Unter Verwendung der STIRLINGschen Näherung $\ln N! = N \ln N - N$ folgt hieraus

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_e} = \ln \frac{n - N_e}{N_e}, \tag{8}$$

wofür man im Falle geringer Elektronenkonzentration $N_e \ll n$ schreiben kann

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_e}\right)_{N_e \ll n} = \ln \frac{n}{N_e}. \tag{9}$$

Wir berücksichtigen in (5), daß sich die Innere Energie

$$U = N_e \varepsilon_B \tag{10}$$

aus den mittleren Beiträgen ε_B der einzelnen F-Zentren summiert. Damit ergibt sich durch Einsetzen von (5), (6) und (9) in (3) für das Chemische Potential der F-Zentren

$$\mu_F = \varepsilon_B + kT \ln \frac{N_e}{n}. \tag{11}$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_F = \mu_M \tag{12}$$

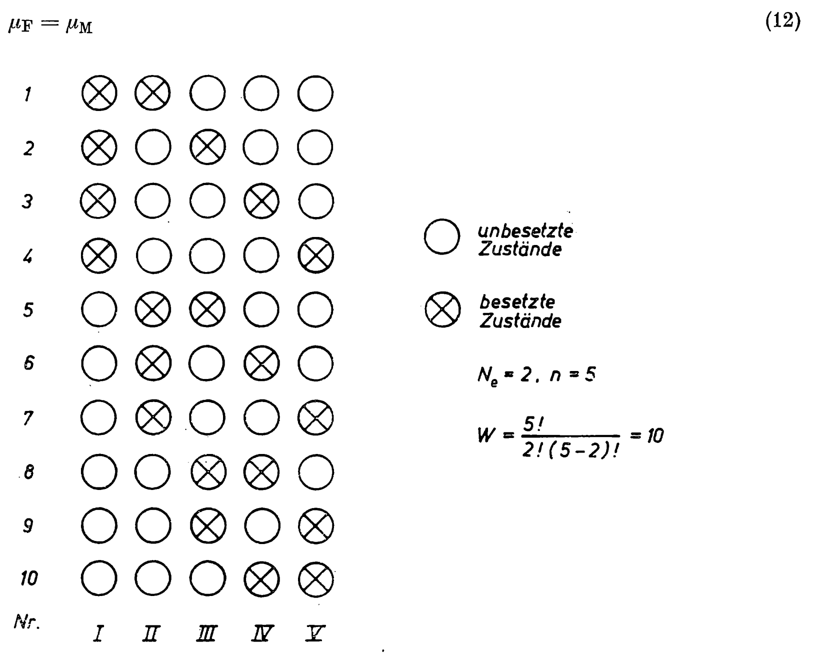


Bild 3.1.6. Das statistische Gewicht W der Verteilung von $N_e = 2$ Elektronen auf $n = 5$ Gitterfehlstellen nach der Fermi-Dirac-Statistik

erhalten wir schließlich für die Gleichgewichtskonzentration der Farbzentren

$$\frac{N_e}{n} = \frac{N_M h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon_B}{kT}}. \tag{13}$$

Die Konzentration der Metallionen kann durch Druck und Temperatur ausgedrückt werden:

$$N_M = \frac{P V_0}{kT}, \quad V_0 = 1 \text{ m}^3. \tag{14}$$

Dabei hat man die Umrechnung 1 atm $= 1{,}01 \cdot 10^5$ N m^{-2} zu berücksichtigen.
Bei schwacher Konzentration der Elektronen $N_e \ll n$ ergibt die Berechnung des Chemischen

Potentials der Elektronen nach der BOLTZMANN-Statistik das gleiche Ergebnis wie nach der FERMI-DIRAC-Statistik.
Mit den vorgegebenen Werten folgt als Verhältnis zwischen der Farbzentren- und der Fehlstellenkonzentration

$$\frac{N_e}{n} = \frac{1{,}01 \cdot 10^5}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1033} \left[\frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 39{,}1 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1033}\right]^{3/2} \exp\left(-\frac{0{,}10 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1033}\right)$$
$$= 1{,}5 \cdot 10^{-9}.$$

A Aufgaben

A 3.1.1. Wie groß ist der Anteil SCHOTTKYscher Fehlstellen in Gold bei 300 K ($\varepsilon_S = 0{,}67$ eV)?

A 3.1.2. Auf welchen Wert steigt in der vorangegangenen Aufgabe der Anteil SCHOTTKYscher Fehlstellen, wenn die Temperatur auf 600 K erhöht wird?

A 3.1.3. Für die Aufbereitung zur Informationsspeicherung werden in einem KCl-Kristall bei hoher Temperatur Fehlstellen erzeugt. Danach wird der Kristall auf eine sehr tiefe Temperatur abgeschreckt. Dabei bleiben die Fehlstellen erhalten; sie sind bei sehr tiefen Temperaturen allgemein sehr lange beständig. Die Speicherzelle habe das Volumen $V = 1$ m³. Berechnen Sie die Zahl der darin enthaltenen Fehlstellen für $T = 1000$ K. Für die Gitterkonstante ist $a_{KCl} = 0{,}629$ nm zu setzen. Die Aktivierungsenergie beträgt 2,01 eV.

A 3.1.4. Wie groß ist in der vorangegangenen Aufgabe die Anzahl der Fehlstellen, wenn man bis unmittelbar zur Grenze des Schmelzpunktes $T = 1045$ K erwärmt?

A 3.1.5. In einem kubisch-flächenzentrierten Gitter befinden sich die Zwischengitterplätze auf den Kantenmittelpunkten und in der Mitte des Elementarwürfels. Wieviel Zwischengitterplätze entfallen auf den Elementarwürfel? Vergleichen Sie die Anzahl N' der Zwischengitterplätze mit der Anzahl N der Gitterpunkte.

A 3.1.6. Beim kubisch-raumzentrierten Gitter sind die Zwischengitterplätze in der Mitte der Flächen und Kanten angeordnet. Berechnen Sie die Anzahl der Zwischengitterplätze.

A 3.1.7. Bestimmen Sie den Anteil der FRENKEL-Defekte in Silberbromid ($\varepsilon_F = 1{,}1$ eV) für $T = 250$ K.

A 3.1.8. Kaliumchlorid wird auf 1045 K, Silberbromid auf 600 K erwärmt. Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts werden beide Stoffe auf tiefe Temperaturen abgeschreckt, so daß die Kristallfehler über einen langen Zeitraum erhalten bleiben. Geben Sie für beide Stoffe die relative Abweichung ihrer Dichte gegenüber normalen Stoffen gleicher Temperatur an, wenn jeweils nur der am stärksten auftretende Defekt berücksichtigt wird.

A 3.1.9. Der Koeffizient der Selbstdiffusion von Natriumionen in Natriumchlorid (Diffusion von Gitterfehlstellen) ist oberhalb 500 °C nahezu unabhängig von Verunreinigungen des Kristalls. Man kann daher für hohe Temperaturen das allein auf Sprungfrequenz und Aktivierungsenergie begründete Modell für die Diffusion anwenden. Zur Messung des Koeffizienten der Selbstdiffusion werden radioaktive Natriumionen in den Kristall eingebaut. Dabei ergibt sich für 600 °C $D = 1{,}7 \cdot 10^{-14}$ m² s⁻¹, für 700 °C $D = 2{,}0 \cdot 10^{-13}$ m² s⁻¹. Stellen Sie das Gesetz über die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion auf und berechnen Sie die Konstanten.

A 3.1.10. Berechnen Sie die Sprungfrequenz für die Diffusion von Natriumionen in Natriumchlorid entsprechend den Ergebnissen der vorangegangenen Aufgabe. Die Gitterkonstante des Natriumchlorids beträgt $a = 0{,}564$ nm.

A 3.1.11. Für den Koeffizienten der Selbstdiffusion von Natriumionen in Natriumchlorid wird bei 400 °C, also in einem Bereich, in dem Verunreinigungen die Meßwerte beeinflussen, $D = 3{,}2 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$ gemessen. Vergleichen Sie diesen Wert mit dem, der sich nach dem in Aufgabe A 3.1.9 aufgestellten Diffusionsgesetz ergibt, und stellen Sie die Abweichung fest.

A 3.1.12. Geben Sie die Beweglichkeit der Natriumionen in Natriumchlorid für 700 °C an ($D = 2{,}0 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$).

A 3.1.13. Zur Messung der Bildungsenergie ε_B bei der additiven Verfärbung von Kaliumjodid wird die Absorption in der F-Bande bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Absorptionskonstante ist der Konzentration der Farbzentren genähert proportional. Bei der Erhöhung der Temperatur von 570 °C auf 620 °C wird eine Vergrößerung der Absorptionskonstanten um 3,9% festgestellt. Die Anzahl der SCHOTTKY-Defekte kann für beide Temperaturen während der Untersuchung als konstant angesehen werden, da sich das Gleichgewicht der F-Zentren schneller als das Gleichgewicht der SCHOTTKY-Defekte einstellt. Berechnen Sie aus den gemessenen Daten die Bildungsenergie ε_B.

3.2. Dielektrische und optische Eigenschaften

E Einführung

Polarisation der Materie

Die Polarisation $\boldsymbol{P}$ eines Stoffes wird durch die Verschiebung

$$\Delta \boldsymbol{r} = u\hat{\boldsymbol{\imath}} + v\hat{\boldsymbol{\jmath}} + w\hat{\boldsymbol{k}}$$

seiner Bausteine aus ihrer Normallage verursacht. Sie setzt sich aus dem Beitrag $\boldsymbol{P}_{\mathrm{el}}$ der Elektronen und dem Beitrag $\boldsymbol{P}_{\mathrm{ion}}$ der Ionen zusammen. Hierzu tritt bei verschiedenen Stoffen ein Beitrag $\boldsymbol{P}_{\mathrm{or}}$ durch die Orientierung permanenter Dipole. Bild 3.2.1 charakterisiert die verschiedenen Polarisationen.

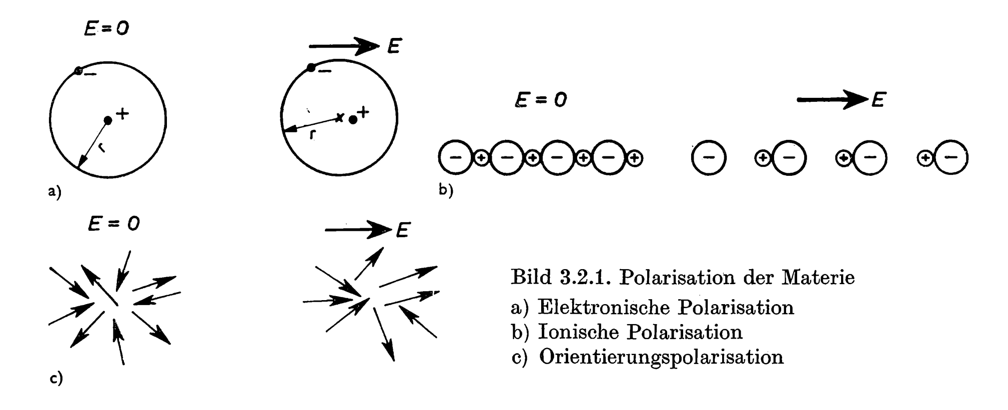


Bild 3.2.1. Polarisation der Materie
a) Elektronische Polarisation
b) Ionische Polarisation
c) Orientierungspolarisation

Bei der **Elektronenpolarisation** werden die Elektronenumlaufbahnen relativ zum Kern verschoben bzw. deformiert. Sie erfolgt periodisch mit Kreisfrequenzen in der Größenordnung 10^{16} s^{-1} (ultraviolett).
Die **ionische Polarisation** geht auf die Verschiebung der Ionen gegenüber ihren Nachbarn zurück. Dabei treten Kreisfrequenzen in der Größenordnung 10^{13} s^{-1} (infrarot) auf.
Orientierungspolarisation wird bei Molekülen mit permanentem elektrischem Dipolmoment beobachtet, wenn sich die Einstellung im äußeren elektrischen Feld verändern kann. Sie ist bei niedrigen Frequenzen bis zu einigen GHz wirksam. Bei höheren Frequenzen wird die Orientierungspolarisation durch die Dämpfung ausgeschaltet.

Polarisation durch Schwingungen der Elektronen und Ionen

Durch die Schwingung der Kristallbausteine verändert sich in einem Festkörper periodisch die Lage seiner elektrischen Ladungen. Hierdurch erfolgt eine periodisch schwankende Polarisation des Festkörpers. Sie ist mit einer Dispersion verbunden, d. h., die Dielektrizitätskonstante bzw. bei der Ausbreitung von Licht die Brechzahl und die Absorption ändern sich in Abhängigkeit von der Wellenlänge.
Die schwingenden Kristallbausteine können als Oszillatoren betrachtet werden. Es bezeichne m die Masse eines Teilchens, $\boldsymbol{r}$ seine Auslenkung aus der Ruhelage, ω_0 die Eigenfrequenz (Kreisfrequenz) des Oszillators, ϱ den Reibungskoeffizienten. Die Reibung wird durch Zusammenstöße mit anderen Teilchen verursacht. Zunächst wird nur eine Sorte von Oszillatoren betrachtet. Kennzeichnet

$$\hat{\boldsymbol{F}} = \hat{\boldsymbol{F}}_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{1}$$

die auf das Teilchen einwirkende periodisch veränderliche Kraft, so ergibt sich nach den Grundgesetzen der Mechanik die **Bewegungsgleichung**

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} + m\varrho\dot{\boldsymbol{r}} + m\omega_0^2\boldsymbol{r} = \hat{\boldsymbol{F}}_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}. \tag{2}$$

Die Lösung dieser Gleichung setzt sich additiv aus einer freien, gedämpften Schwingung mit dem Zeitfaktor exp $(-\mathrm{i}\omega_0 t)$ und einer erzwungenen ungedämpften Schwingung mit dem Zeitfaktor exp $(-\mathrm{i}\omega t)$ zusammen. Der gedämpfte Anteil klingt innerhalb weniger Schwingungsperioden ab und ist für die folgende Betrachtung über die Dispersion des Lichtes ohne Interesse. Bei der Lösung der Gleichung (2) ist daher von dem Ansatz

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{3}$$

auszugehen. Setzt man (3) in (2) ein, so folgt als Beziehung zwischen $\boldsymbol{r}_0$ und $\hat{\boldsymbol{F}}_0$

$$\boldsymbol{r}_0 = \frac{\hat{\boldsymbol{F}}_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\varrho\omega)}. \tag{4}$$

Sind die von außen einwirkenden Kräfte elektrischen Ursprungs, so führen sie zur Polarisation der Materie.

Ein elektrisches Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$, das auf ein Molekül wirkt, polarisiert dieses. Es entsteht ein Dipol mit dem elektrischen Moment

$$\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}} = Ze\boldsymbol{r}$$

(vgl. Bild 3.2.2). Darin bezeichnet Ze die Stärke der beiden getrennten Ladungen, $\boldsymbol{r}$ ihren Abstandsvektor. Bei nicht zu großer elektrischer Feldstärke $\hat{\boldsymbol{E}}$ ist das elektrische Moment dieser proportional:

$$\boxed{\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}} = \alpha\varepsilon_0\hat{\boldsymbol{E}}}\,. \tag{5}$$

Bild 3.2.2. Polarisation eines Moleküls durch ein elektrisches Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$

Die Größe α ist eine charakteristische Konstante des Moleküls und heißt die **Polarisierbarkeit.** Sie hat die Einheit m^3.

Beispiel 3.2.1. Polarisierbarkeit des Argons

Für Argon beträgt die Polarisierbarkeit $\alpha = 1{,}62 \cdot 10^{-30}\,\mathrm{m}^3$. Ein lokales elektrisches Feld der Stärke $E = 1000\,\mathrm{V\,m^{-1}}$ erzeugt daher nach (5) das elektrische Moment

$$m_{\mathrm{e}} = 1{,}62 \cdot 10^{-30} \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^3\,\mathrm{As\,m} = 1{,}43 \cdot 10^{-38}\,\mathrm{C\,m}.$$

Es entspricht dem Abstand zweier entgegengesetzter Elementarladungen von

$$r = \frac{m_{\mathrm{e}}}{e} = \frac{1{,}43 \cdot 10^{-38}}{1{,}60 \cdot 10^{-19}}\,\mathrm{m} = 8{,}9 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{m}.$$

Die **Polarsation** $\boldsymbol{P}$ eines Stoffes gibt das elektrische Moment, bezogen auf die Raumeinheit $1\,\mathrm{m}^3$, an. Bezeichnet N die Anzahl der Dipole je Raumeinheit und ist $\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}}$ das elektrische Moment eines Dipols, so definiert man

$$\boxed{\boldsymbol{P} = N\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}} = NZe\boldsymbol{r}} \tag{6}$$

bzw. nach (5)

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 N\alpha\hat{\boldsymbol{E}} \tag{6a}$$

als Polarisation des Stoffes. $\boldsymbol{P}$ hat wie $\boldsymbol{D} = \varepsilon\boldsymbol{E}$ die Einheit $\mathrm{As\,m^{-2}}$.
Schwingungen elektrisch geladener Teilchen werden im allgemeinen durch elektrische Wellen der Form

$$\hat{\boldsymbol{E}} = \hat{\boldsymbol{E}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{7}$$

verursacht. Zwischen der elektrischen Feldstärke $\hat{\boldsymbol{E}}$ und der von ihr auf ein Teilchen ausgeübten Kraft besteht die Beziehung

$$\hat{\boldsymbol{F}} = Ze\hat{\boldsymbol{E}}_0. \tag{8}$$

(8) kann in (4) eingesetzt werden. Löst man (6) nach $\boldsymbol{r}_0$ auf und setzt dieses ebenfalls in (4) ein, so ergibt sich für die Polarisation infolge des einwirkenden Feldes

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{9}$$

mit

$$\boldsymbol{P}_0 = \hat{\boldsymbol{E}}_0 \frac{NZ^2e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\varrho\omega_0)}. \tag{10}$$

Im allgemeinen oszillieren verschiedene Teilchensorten mit unterschiedlichen Konzentrationen N_i, Massen m_i, elektrischen Momenten $\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}i}$, Eigenfrequenzen ω_i und Reibungskoeffizienten ϱ_i. Die Polarisation $\boldsymbol{P}_i$, die durch diese Teilchen erzeugt wird, ist nach (6) bzw. (6a)

$$\boldsymbol{P}_i = N_i\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}i} = N_iZ_ie\boldsymbol{r}_i = \varepsilon_0N_i\alpha_i\hat{\boldsymbol{E}}. \tag{6b}$$

Für die Polarisation des Stoffes folgt

$$\boldsymbol{P} = \sum_i \boldsymbol{P}_i = \sum_i N_iZ_ie\boldsymbol{r}_i = \varepsilon_0\hat{\boldsymbol{E}} \sum_i N_i\alpha_i. \tag{11}$$

Das von außen angelegte periodische Feld erzeugt die periodisch schwankende Polarisation

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{12a}$$

mit

$$\boldsymbol{P} = \sum_i N_iZ_ie\boldsymbol{r}_{0i} = \varepsilon_0\hat{\boldsymbol{E}}_0 \sum_i N_i\alpha_i. \tag{12}$$

$\boldsymbol{r}_{0i}$ bedeutet die maximale, $\boldsymbol{r}_i$ die momentane Auslenkung eines Teilchens. Anstelle von (10) findet man

$$\boldsymbol{P}_0 = \varepsilon_0\hat{\boldsymbol{E}}_0 \sum_i N_i\alpha_i \tag{13}$$

mit

$$\alpha_i = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{Z_i^2e^2}{m_i(\omega_i^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\varrho_i\omega_i)}. \tag{14}$$

Man kann die elektrische Erregung bzw. dielektrische Verschiebung $\boldsymbol{D}$ eines Mediums aus zwei Anteilen zusammensetzen: einem ersten $\boldsymbol{D}_0 = \varepsilon_0\boldsymbol{E}$, der auch im Vakuum bei Abwesenheit polarisierbarer Materie auftritt, und einem zweiten $\boldsymbol{P}$, der durch die Polarisation der vorhandenen Moleküle entsteht. Die elektrische Erregung kann also sowohl in der Form

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0\boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} \tag{15}$$

als auch durch

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon' \boldsymbol{E} \tag{16}$$

dargestellt werden. Aus dem Vergleich von (15) und (16) folgt für die Polarisation eines Mediums

$$\boldsymbol{P} = (\varepsilon' - \varepsilon_0)\,\boldsymbol{E} \quad \text{bzw.} \quad \boldsymbol{P}_0 = (\varepsilon' - \varepsilon_0)\,\boldsymbol{E}_0. \tag{17}$$

ε' bedeutet dabei die Dielektrizitätskonstante des Mediums, die im allgemeinen komplex ist.

Effektives Feld

Das auf einen Kristallbaustein im gleichmäßig polarisierten Medium wirkende mikroskopische bzw. **effektive Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$** unterscheidet sich vom **makroskopischen Feld** $\boldsymbol{E}$, das durch die Messung bestimmt werden kann. Der Unterschied ist dadurch zu erklären, daß zum makroskopischen Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$ alle Ladungen beitragen, während zu

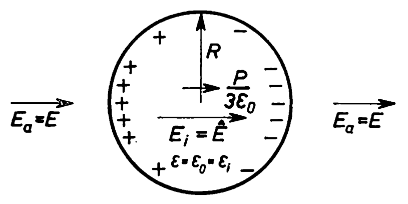


Bild 3.2.3. Oberflächenladungen auf einer Hohlkugel im homogenen Feld

dem auf einen herausgegriffenen Baustein wirkenden Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$ die elektrischen Ladungen des Bausteins selbst keinen Beitrag liefern. Man denkt sich den Kristallbaustein daher als punktförmiges Gebilde innerhalb einer Hohlkugel vom Radius R angeordnet (vgl. Bild 3.2.3). R ist klein gegen die Wellenlänge der betrachteten elektromagnetischen Schwingung. In der Kugel befindet sich keine weitere Materie. Die Dielektrizitätskonstante in der Hohlkugel ist gleich der elektrischen Feldkonstanten ε_0. Das übrige Dielektrikum nach Ausschluß der Kugel wird als Kontinuum behandelt, d. h., die molekulare Struktur tritt bei der Berechnung des Feldes nicht weiter in Erscheinung.

Wird eine Kugel in ein homogenes elektrisches Feld $\boldsymbol{E}_\mathrm{a}$ gebracht, so tritt in ihrem Inneren ein homogenes elektrisches Feld $\boldsymbol{E}_\mathrm{i}$ auf. Seine Stärke weicht von $\boldsymbol{E}_\mathrm{a}$ ab. Außerhalb der Kugel wird das vorher homogene Feld gestört.

Es sei ε_i die Elektrizitätskonstante des Kugelmediums, ε_a die des Mediums außerhalb der Kugel. Zwischen den eingeführten Größen besteht nach den Grundgesetzen der Elektrostatik (vgl. [4] 2.1.5.) die Beziehung

$$\boldsymbol{E}_\mathrm{i} = \frac{2\varepsilon_\mathrm{i} + \varepsilon_\mathrm{a}}{3\varepsilon_\mathrm{i}}\,\boldsymbol{E}_\mathrm{a}. \tag{18}$$

Setzt man hierin

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0, \quad \varepsilon_a = \varepsilon'; \tag{18a}$$

$$\boldsymbol{E}_i = \hat{\boldsymbol{E}}, \quad \boldsymbol{E}_a = \boldsymbol{E} \tag{18b}$$

ein, so ergibt sich als Verknüpfung zwischen dem mikroskopischen und dem makroskopischen Feld

$$\hat{\boldsymbol{E}} = \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon'}{3\varepsilon_0} \boldsymbol{E} \quad \text{bzw.} \quad \hat{\boldsymbol{E}}_0 = \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon'}{3\varepsilon_0} \boldsymbol{E}_0. \tag{19}$$

Dispersion und Absorption des Lichtes

Anstelle (19) kann auf Grund (17) das effektive Feld in der Form

$$\boxed{\hat{\boldsymbol{E}} = \boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{P}}{3\varepsilon_0}} \quad \text{bzw.} \quad \hat{\boldsymbol{E}}_0 = \boldsymbol{E}_0 + \frac{\boldsymbol{P}_0}{3\varepsilon_0} \tag{20}$$

dargestellt werden. Damit folgt aus (13) und (14) die **Drudesche Formel**

$$\boxed{\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i \frac{N_i Z_i^2 e_i^2}{m_i(\omega_i^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\varrho_i\omega_i)}}. \tag{21}$$

Nach (14) kann man hierfür übersichtlich auch

$$\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_r'(\omega) - 1}{\varepsilon_r'(\omega) + 2} = \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i \tag{21a}$$

schreiben. Darin bedeutet

$$\varepsilon_r' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}$$

die relative Dielektrizitätskonstante bzw. Dielektrizitätszahl. Die Drudesche Formel vermittelt einen Zusammenhang zwischen komplexen Größen. Auf der rechten Seite der Gleichung (21) wird das imaginäre Glied durch den Reibungskoeffizienten ϱ_i erzeugt. Auf der linken Seite sind in der Dielektrizitätskonstanten ε' sowohl die dielektrischen Eigenschaften als auch die Absorption enthalten:

$$\varepsilon' = \varepsilon\left(1 - \mathrm{i}\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}\right). \tag{22}$$

ε bedeutet die reelle Dielektrizitätskonstante, σ die elektrische Leitfähigkeit des Mediums. Beide Größen können durch Trennung von Real- und Imaginärteil aus

(21) ermittelt werden. Die komplexe Brechzahl n' eines Mediums ist durch

$$n' = n(1 - \mathrm{i}\varkappa) = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}} \tag{23}$$

definiert. n gibt die reelle Brechzahl, $\varkappa$ den Absorptionsindex an. Als **Absorptionskonstante** bezeichnet man die Größe

$$k = \frac{2\pi\varkappa}{\lambda} = \frac{\omega\varkappa}{c}, \tag{24}$$

worin c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge im Medium angibt.
Der Reibungskoeffizient ϱ_i ist im allgemeinen klein gegen die Eigenfrequenz ω_i, so daß die Absorption vielfach in erster Näherung vernachlässigt werden kann.



Probleme

3.2.1. Clausius-Mosotti- und Lorenz-Lorentzsche Formel

Berechnen Sie die Polarisierbarkeit des Kaliumbromids im elektrostatischen Falle und im Frequenzbereich des sichtbaren Lichtes. Wie groß sind die Polarisation und das auf ein KBr-Molekül bezogene elektrische Moment $\boldsymbol{m}_e$, wenn ein elektrostatisches Feld der Stärke $E = 1$ MV m^{-1} bzw. das Strahlungsfeld eines gesteuerten Laserimpulses der effektiven elektrischen Feldstärke $E = 10^9$ V m^{-1} angelegt werden? Welchen Abstand haben die getrennten Ladungen?
Kaliumbromid besitzt die statische Dielektrizitätszahl $\varepsilon_r = 5{,}99$. Die Brechzahl für sichtbares Licht beträgt $n = 1{,}53$. KBr hat die Dichte $d = 2{,}73$ g cm^{-3} und die molare Masse $M = 119{,}01$ kg kmol^{-1}.

Lösung:

Durch ein lokales elektrisches Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$ am Ort der Ladung entsteht das elektrische Moment

$$\boldsymbol{m}_e = \varepsilon_0 \alpha \hat{\boldsymbol{E}}. \tag{1}$$

Bezeichnet $\boldsymbol{E}$ das äußere elektrische Feld, so ist nach (3.2./19) das auf einen Kristallbaustein wirkende effektive Feld

$$\hat{\boldsymbol{E}} = \boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{P}}{3\varepsilon_0}. \tag{2}$$

Darin bedeutet nach (3.2./6)

$$\boldsymbol{P} = NZe\boldsymbol{r} \tag{3}$$

die Polarisation. Für Elektronen und einwertige Ionen, wie im vorliegenden Fall, ist $Z = 1$. Aus (1) und (2) folgt andererseits

$$\boldsymbol{P} = N\boldsymbol{m}_e = N\varepsilon_0\alpha\hat{\boldsymbol{E}} = N\alpha\left(\varepsilon_0\boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{P}}{3}\right), \tag{4}$$

wobei N die Anzahl der Moleküle je Raumeinheit (1 m³) angibt. Wir setzen verlustfreie Medien voraus und können daher in (3.2./14) die komplexe Dielektrizitätszahl ε' durch den reellen Wert ε ersetzen:

$$\boldsymbol{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0)\boldsymbol{E}. \tag{5}$$

$\boldsymbol{P}$ in (4) durch (5) ausgedrückt, liefert nach Herauskürzen des gemeinsamen Faktors $\boldsymbol{E}$ und Dividieren durch $\varepsilon + 2\varepsilon_0$ die **Clausius-Mosottische** Formel

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{N\alpha}{3} = \frac{N_A d}{M}\frac{\alpha}{3}. \tag{6}$$

Führt man die Brechzahl

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} \tag{7}$$

in (6) ein, so ergibt sich die **Lorenz-Lorentzsche Formel**

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3} = \frac{N_A d}{M}\frac{\alpha}{3}. \tag{8}$$

Wir lösen (6) bzw. (8) nach der Polarisierbarkeit α auf und setzen die vorgegebenen Werte ein. Damit folgt für den elektrostatischen Fall

$$\alpha = 3\,\frac{5{,}99 - 1}{5{,}99 + 2}\,\frac{119{,}01}{6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 2{,}73 \cdot 10^3}\ \mathrm{m^3} = 136 \cdot 10^{-30}\ \mathrm{m^3}.$$

Für den Bereich sichtbaren Lichtes ergibt sich die elektronische Polarisierbarkeit

$$\alpha_{\mathrm{el}} = 3\,\frac{1{,}53^2 - 1}{1{,}53^2 + 2}\,\frac{119{,}01}{6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 2{,}73 \cdot 10^3}\ \mathrm{m^3} = 67{,}0 \cdot 10^{-30}\ \mathrm{m^3}.$$

Für die Polarisation erhalten wir nach (5) im elektrostatischen Fall

$$P = (5{,}99 - 1) \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^6\ \mathrm{Asm^{-2}} = 4{,}42 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{Cm^{-2}}.$$

Daraus ergibt sich wegen $\boldsymbol{P} = N\boldsymbol{m}_e$ nach (4) das elektrische Moment

$$m_e = \frac{4{,}42 \cdot 10^{-5} \cdot 119{,}01}{6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 2{,}73 \cdot 10^3}\ \mathrm{Asm} = 3{,}2 \cdot 10^{-33}\ \mathrm{Cm}$$

bzw. die Dipollänge

$$r = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-33}}{1{,}6 \cdot 10^{-19}}\ \mathrm{m} = 2{,}0 \cdot 10^{-14}\ \mathrm{m}.$$

Für die Störung durch das Laserlicht erhält man

$$P = 4{,}69 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{Cm^{-2}}, \quad m_e = 3{,}4 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{Cm}, \quad r = 2{,}1 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m}.$$

Der Abstand der Ladungen macht im Mittel also nur Bruchteile der Gitterkonstanten bzw. des Atomdurchmessers aus.

3.2.2. Infrarote und ultraviolette Eigenfrequenzen

Natriumfluorid besitzt im Infraroten eine intensive Spektrallinie bei der Wellenlänge $\lambda_{IR} = 40{,}6\ \mu m$. Sie ist auf die gegeneinander schwingenden Ionen zurückzuführen. Im Ultravioletten tritt eine Spektrallinie bei der Wellenlänge $\lambda_{UV} = 117$ nm auf, die von oszillierenden Elektronen verursacht wird. Als Brechzahl des Natriumfluorids wird für sichtbares Licht bei $\omega = 3{,}5 \cdot 10^{15}\ s^{-1}$ (gelb) der Wert $n = 1{,}3$ gemessen. Die Absorption kann vernachlässigt werden. Aus elektrostatischen Messungen ergibt sich die Dielektrizitätszahl $\varepsilon_r = 5{,}1$. Es werde angenommen, die Dielektrizitätskonstante des Stoffes sei allein auf die angegebenen beiden Schwingungen zurückzuführen. Bestimmen Sie unter dieser Voraussetzung, bezogen auf die Raumeinheit, die Anzahl der oszillierenden Elektronen und die Anzahl der gegeneinander schwingenden Ionen. Die Dichte des Natriumfluorids beträgt $d = 2{,}7\ g\ cm^{-3}$.

Lösung:

Nach (3.2./21 a) gilt für nichtabsorbierende Medien

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i . \tag{1}$$

Darin bedeutet

$$\alpha_i = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{Z_i^2 e^2}{m_i(\omega_i^2 - \omega^2)} \tag{2}$$

die Polarisierbarkeit.
Für den von gegeneinander schwingenden Ionen gebildeten Oszillator setzen wir für m_i die gemäß

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{3}$$

definierte reduzierte Masse μ ein. Sie liegt um vier Größenordnungen über der Elektronenmasse bzw. der aus Elektronen und Ionen gebildeten reduzierten Masse.
Im elektrostatischen Fall $\omega = 0$ wird dieser Größenunterschied teilweise ausgeglichen, da die Eigenfrequenzen der Elektronen um zwei bis drei Größenordnungen höher liegen als die Eigenfrequenzen der Ionen. Für den sichtbaren Bereich unterscheiden sich die Differenzen $\omega_{IR}^2 - \omega^2$ und $\omega_{UV}^2 - \omega^2$, abgesehen vom Vorzeichen, jedoch nur etwa um eine Größenordnung. Die ionische Polarisierbarkeit kann daher für sichtbares Licht gegenüber der elektronischen Polarisierbarkeit vernachlässigt werden:

$$|\alpha_{ion}(\omega)| \ll \alpha_{el}(\omega) \qquad (\omega \text{ sichtbarer Bereich}). \tag{4}$$

Im sichtbaren Bereich des Lichtes wird die Brechzahl n praktisch ausschließlich von den Schwingungen der Elektronen verursacht. Nach (1) und (2) können wir schreiben

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_e}{3\varepsilon_0} \frac{e^2}{m_e(\omega_{UV}^2 - \omega^2)} . \tag{5}$$

In dieser Gleichung ist nur die Zahl der oszillierenden Elektronen unbekannt, die somit bestimmt werden kann.

Im elektrostatischen Fall $\omega = 0$ tragen sowohl die Ionen- als auch die Elektronenschwingungen zur Polarisierbarkeit des Festkörpers bei. Nach (1) und (2) folgt für einwertige Ionen

$$\frac{n^2(0) - 1}{n^2(0) + 2} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{\varepsilon(0) + 2\varepsilon_0} = \frac{N_{\mathrm{I}}}{3\varepsilon_0} \frac{e^2}{\mu_{\mathrm{I}} \omega_{\mathrm{IR}}^2} + \frac{N_{\mathrm{e}} e^2}{3\varepsilon_0 m_{\mathrm{e}} \omega_{\mathrm{UV}}^2}. \tag{6}$$

Aus dieser Gleichung kann die Konzentration der oszillierenden Ionen bestimmt werden. Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir $\omega_{\mathrm{IR}} = 4{,}6 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$, $\omega_{\mathrm{UV}} = 1{,}61 \cdot 10^{16}\,\mathrm{s}^{-1}$. Damit folgt aus Gleichung (5), wenn diese nach N_{e} aufgelöst wird,

$$N_{\mathrm{e}} = \frac{1{,}3^2 - 1}{1{,}3^2 + 2} \frac{3 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}[(1{,}61 \cdot 10^{16})^2 - 3{,}5^2 \cdot 10^{30}]}{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}\,\mathrm{m}^{-3} = 4{,}4 \cdot 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}.$$

Im Vergleich dazu ist die Konzentration der Moleküle

$$N = \frac{N_{\mathrm{A}} d}{M} = 3{,}9 \cdot 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3},$$

d. h., etwa jedes Ion liefert ein oszillierendes Elektron.
Für die reduzierte Masse der beiden Ionen Na^+ und F^- ergibt sich $\mu_{\mathrm{I}} = 10{,}4 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$. Durch Einsetzen der vorliegenden Werte in (6) und Auflösen nach N_{I} folgt für die Zahl der schwingenden Ionenpaare

$$N_{\mathrm{I}} = \frac{3 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 10{,}4 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}(4{,}6 \cdot 10^{13})^2}{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2} \times$$
$$\times \left[\frac{5{,}1 - 1}{5{,}1 + 2} - \frac{6{,}0 \cdot 10^{28}(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}{3 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot (1{,}61 \cdot 10^{16})^2}\right]\mathrm{m}^{-3} = 1{,}3 \cdot 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}.$$

Nur ein Drittel der Ionen ist hiernach an den Schwingungen beteiligt.

3.2.3. Dispersion des Kristalls

Untersuchen Sie die Dispersion des Natriumfluorids. Die dielektrischen Eigenschaften werden auf Grund der folgenden Daten genähert dargestellt: ultraviolette Spektrallinie für $\omega_{\mathrm{UV}} = 1{,}61 \cdot 10^{16}\,\mathrm{s}^{-1}$, infrarote Spektrallinie für $\omega_{\mathrm{IR}} = 4{,}6 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$, Brechzahl für sichtbares Licht ($\omega_{\mathrm{s}} = 3{,}5 \cdot 10^{15}\,\mathrm{s}^{-1}$, gelb) $n_{\mathrm{s}} = 1{,}3$, elektrostatische Dielektrizitätszahl $\varepsilon_{\mathrm{r}} = 5{,}1$.
Untersuchen Sie die Abhängigkeit der Brechzahl n von der Wellenlänge bzw. Kreisfrequenz ω des Lichtes. Bestimmen Sie den Frequenzbereich, für den der Kristall optisch undurchlässig ist. Wie ändert sich die Brechzahl zwischen den Grenzen des sichtbaren Bereiches?
Die Untersuchungen können auf die Frequenzbereiche beschränkt werden, in denen die Absorption zu vernachlässigen ist.

Lösung:

Ein stärkerer Einfluß der Absorption auf die Brechzahl ist nach der DRUDEschen Formel (3.2./21) für kleine Werte $\varrho_i \ll \omega_i$ nur in der Umgebung der Eigenfrequenzen ω_{IR} und ω_{UV} zu erwarten. Wir schließen um diese einen hinreichend großen Spektralbereich aus, so daß die imaginären Anteile in (3.2./21) zu vernachlässigen sind. Die DRUDEsche Formel lautet somit

$$\frac{n^2(\omega) - 1}{n^2(\omega) + 2} = \frac{C_1}{\omega_{\mathrm{UV}}^2 - \omega^2} + \frac{C_2}{\omega_{\mathrm{IR}}^2 - \omega^2}. \tag{1}$$

Wie wir in 3.2.2. sahen, kommt für den sichtbaren Bereich insbesondere den ultravioletten Eigenfrequenzen der Elektronen Bedeutung zu. Für den sichtbaren Bereich

$$0{,}4\,\mu\text{m} < \lambda < 0{,}8\,\mu\text{m} \quad \text{bzw.} \quad 2{,}3 \cdot 10^{15}\,\text{s}^{-1} < \omega < 4{,}7 \cdot 10^{15}\,\text{s}^{-1} \tag{2}$$

können wir also

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{C_1}{\omega_{\text{UV}}^2 - \omega_{\text{s}}^2} \tag{3}$$

schreiben. Aus (3) läßt sich C_1 bestimmen:

$$C_1 = \frac{n_{\text{s}}^2 - 1}{n_{\text{s}}^2 + 2}\,(\omega_{\text{UV}}^2 - \omega_{\text{s}}^2). \tag{3a}$$

n_{s} bedeutet dabei den Mittelwert der Brechzahl, ω_{s} den der Kreisfrequenz im sichtbaren Bereich. Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$C_1 = \frac{1{,}3^2 - 1}{1{,}3^2 + 2}\,(1{,}61^2 - 0{,}35^2)\,10^{32}\,\text{s}^{-2} = 4{,}6 \cdot 10^{31}\,\text{s}^{-2}.$$

Für $\omega = 0$ gilt

$$\frac{\varepsilon_{\text{r}} - 1}{\varepsilon_{\text{r}} + 2} = \frac{C_1}{\omega_{\text{UV}}^2} + \frac{C_2}{\omega_{\text{IR}}^2}. \tag{4}$$

Damit ist auch C_2 bekannt:

$$C_2 = \left(\frac{\varepsilon_{\text{r}} - 1}{\varepsilon_{\text{r}} + 2} - \frac{n_{\text{s}}^2 - 1}{n_{\text{s}}^2 + 2}\,\frac{\omega_{\text{UV}}^2 - \omega_{\text{s}}^2}{\omega_{\text{UV}}^2}\right)\omega_{\text{IR}}^2. \tag{4a}$$

Im betrachteten Fall ergibt sich aus (4) mit dem berechneten Wert für C_1

$$C_2 = \left(\frac{5{,}1 - 1}{5{,}1 + 2} - \frac{4{,}6 \cdot 10^{31}}{1{,}61^2 \cdot 10^{32}}\right)(4{,}6 \cdot 10^{13})^2\,\text{s}^{-2} = 8{,}5 \cdot 10^{26}\,\text{s}^{-2}.$$

Setzt man C_1 aus (3a) und C_2 aus (4a) in (1) ein, so folgt

$$\frac{n^2(\omega) - 1}{n^2(\omega) + 2} = \frac{n_{\text{s}}^2 - 1}{n_{\text{s}}^2 + 2}\,\frac{\omega_{\text{UV}}^2 - \omega_{\text{s}}^2}{\omega_{\text{UV}}^2 - \omega^2} + \left(\frac{\varepsilon_{\text{r}} - 1}{\varepsilon_{\text{r}} + 2} - \frac{n_{\text{s}}^2 - 1}{n_{\text{s}}^2 + 2}\,\frac{\omega_{\text{UV}}^2 - \omega_{\text{s}}^2}{\omega_{\text{UV}}^2}\right)\frac{\omega_{\text{IR}}^2}{\omega_{\text{IR}}^2 - \omega^2}. \tag{5}$$

Bei der Diskussion gehen wir von den Frequenzen des sichtbaren Lichtes aus. In der dafür geltenden Gleichung (3) verkleinert sich auf der rechten Seite der Nenner, wenn die Frequenz zunimmt. Mit ansteigender Frequenz wächst daher der Ausdruck (3), d. h., auch die Brechzahl n vergrößert sich. Bei festen Körpern ist im allgemeinen die Brechzahl n für blaues Licht größer als für rotes (vgl. Bild 3.2.4).
Aus (3) erhält man

$$\frac{6n\,\Delta n}{(n^2 + 2)^2} = \frac{2C_1\omega\,\Delta\omega}{(\omega_{\text{UV}}^2 - \omega^2)^2}, \tag{6a}$$

bzw. umgeformt und (3a) eingesetzt,

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)\,\omega\,\Delta\omega}{3n(\omega_{\mathrm{UV}}^2 - \omega^2)}. \tag{6}$$

Mit den vorgegebenen Daten folgt für $\Delta\omega = 1{,}2 \cdot 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$

$$\Delta n = \frac{(1{,}3^2 + 2)(1{,}3^2 - 1)\,3{,}5 \cdot 10^{15} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{15}}{3 \cdot 1{,}3 \cdot (1{,}61^2 - 0{,}35^2)\,10^{32}} = 0{,}011.$$

Zwischen den äußeren Grenzen des sichtbaren Bereiches steigt hiernach die Brechzahl n um 0,022 an. Der Meßwert nach Tab. 3.2.2 beträgt nur 0,00944 (vgl. Bild 3.2.4).

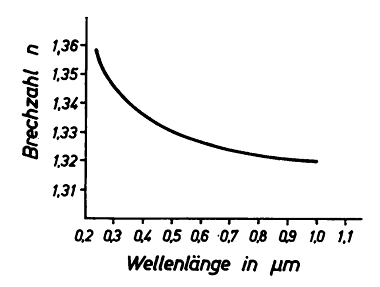


Bild 3.2.4. Brechzahl n des Natriumfluorids in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Für sichtbares Licht liegt die Kreisfrequenz ω zwischen der infraroten Eigenfrequenz ω_{IR} und der ultravioletten Eigenfrequenz ω_{UV}. Daher ist in (1) auf der rechten Seite der erste Summand positiv, dagegen der zweite negativ. Mit abnehmender Frequenz ω wächst der Nenner des ersten Summanden gegen $\frac{C_1}{\omega_{\mathrm{UV}}^2}$, der Nenner des zweiten zunächst gegen Null. Dabei strebt der zweite Summand gegen $-\infty$. (1) fällt daher zunächst auf Null mit $n = 1$; danach werden sämtliche negativen Werte durchlaufen. Für $-0{,}5$ ergibt sich die Brechzahl $n = 0$. Werte für (1), die noch tiefer als $-0{,}5$ liegen, lassen sich nur durch negative Werte für n^2, d. h. imaginäre Werte für n, erfüllen.

Fällt die Frequenz ω unter die infrarote Eigenfrequenz ω_{IR}, so springt (1) auf große positive Werte, die mit weiter fallendem ω rasch abnehmen. n^2 bleibt dabei zunächst negativ, bis der Ausdruck (1) den Wert eins erreicht, für den n^2 auf $+\infty$ springt. Danach fällt n mit abnehmenden Werten ω.

Für den Bereich

$$-\frac{1}{2} < \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} < 1 \tag{7}$$

ist hiernach n imaginär. Imaginäre Werte der Brechzahl n bedeuten, daß die elektromagnetische Welle stark absorbiert wird und bereits ein Medium von wenigen Wellenlängen Dicke dieses nicht mehr hindurchläßt.

Nach (7) bestimmen sich die Grenzen des Sperrbereiches aus den Gleichungen

$$\frac{C_1}{\omega_{\mathrm{UV}}^2 - \omega^2} + \frac{C_2}{\omega_{\mathrm{IR}}^2 - \omega^2} = -\frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \frac{C_1}{\omega_{\mathrm{UV}}^2 - \omega^2} + \frac{C_2}{\omega_{\mathrm{IR}}^2 - \omega^2} = 1. \tag{8}$$

Für C_1 und C_2 können die Werte nach (3a) und (4a) verwendet werden. Das führt auf

$$\omega_u^2 = \omega_{IR}^2 \frac{n_s^2 + 2}{\varepsilon_r + 2} < \omega^2 < \omega_{IR}^2 \frac{\varepsilon_r}{n_s^2} \frac{n_s^2 + 2}{\varepsilon_r + 2}. \tag{9}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$1{,}18 \cdot 10^{27}\,\mathrm{s}^{-1} < \omega^2 < 3{,}06 \cdot 10^{27}\,\mathrm{s}^{-1}$$

bzw.

$$34{,}1\,\mu\mathrm{m} < \lambda < 54{,}9\,\mu\mathrm{m}.$$

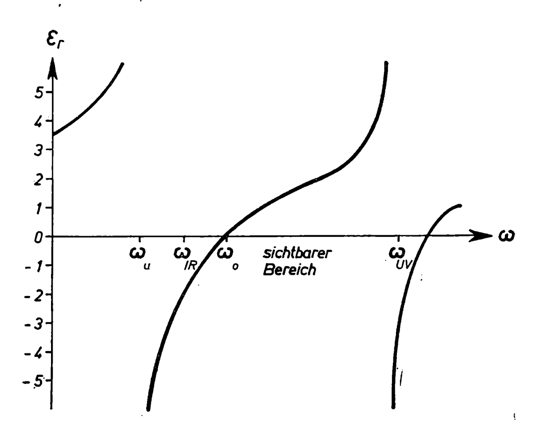


Bild 3.2.5. Schematischer Verlauf der Dielektrizitätszahl $\varepsilon_r = n^2$ eines Festkörpers

Als Verhältnis der beiden Grenzen ω_u und ω_o des Sperrbereiches folgt aus (10)

$$\boxed{\frac{\omega_u}{\omega_o} = \frac{n_s}{\sqrt{\varepsilon_r(0)}}}. \tag{10}$$

Nach (1) bzw. (3) ergibt sich ebenso wie im Infraroten ein Sperrbereich für ultraviolettes Licht $\omega > \omega_g$. Er beginnt nach (3) und (7) für den durch

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{C_1}{\omega_{UV}^2 - \omega_g^2} = -\frac{1}{2} \tag{11}$$

bestimmten Grenzwert. Als Lösung der Gleichung (11) erhält man

$$\omega_g = \sqrt{2C_1 + \omega_{UV}^2}. \tag{12}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$\omega_g = \sqrt{2 \cdot 6{,}32 \cdot 10^{31} + 1{,}61^2 \cdot 10^{32}}\,\mathrm{s}^{-1} = 1{,}96 \cdot 10^{16}\,\mathrm{s}^{-1}.$$

Wellen mit der Wellenlänge

$$\lambda < \lambda_g = 96{,}1 \text{ nm}$$

werden hiernach durch den Kristall nicht mehr hindurchgelassen. Die Dämpfung ist so stark, daß bereits eine wenige Wellenlängen dicke Schicht zur völligen Auslöschung führt.
Bild 3.2.5 zeigt schematisch den Verlauf von $\varepsilon_r(\omega) = n^2(\omega)$ für den gesamten Spektralbereich.

3.2.4. Transversale und longitudinale Eigenschwingungen

Aus spektroskopischen Messungen wird für LiBr die transversale Eigenschwingung $\omega_T = 3{,}0 \cdot 10^{13}\ \text{s}^{-1}$ ermittelt. Bestimmen Sie die Kreisfrequenz der zugeordneten longitudinalen Eigenschwingung.
LiBr hat im Sichtbaren die Brechzahl $n_s = 1{,}8$. Die statische Dielektrizitätszahl ist $\varepsilon_r = 13{,}2$.

Lösung:
Wir betrachten stehende mechanische Wellen. Bei transversalen Schwingungen bewegen sich die Kristallbausteine senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle und ergeben daher eine periodisch veränderliche Polarisation $\boldsymbol{P}$ senkrecht zum Wellenzahlvektor $\boldsymbol{K}$ der Phononen. Man erhält Knotenflächen der mechanischen Bewegung, die parallel zum Polarisationsvektor liegen (vgl. Bild 3.2.6a). Dagegen ergeben longitudinale Wellen Knotenflächen orthogonal zum Polarisationsvektor $\boldsymbol{P}$ (vgl. Bild 3.2.6b).

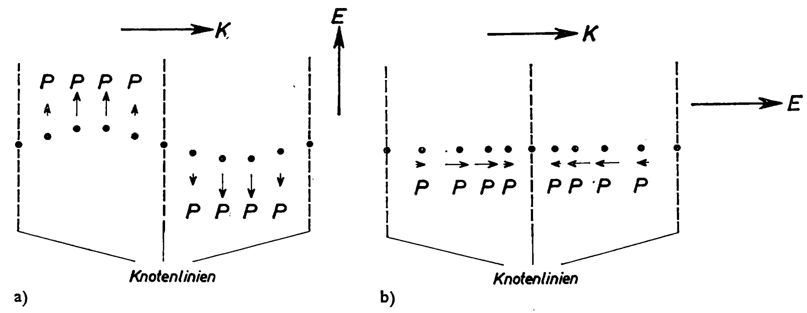


Bild 3.2.6. Lage der Knotenflächen und des Polarisationsvektors
a) bei transversalen mechanischen Wellen
b) bei longitudinalen mechanischen Wellen

Das Medium zwischen zwei Knotenflächen stellt eine langgestreckte dünne Scheibe oder Platte dar. Befindet sich eine dünne Scheibe im homogenen elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$, so unterscheidet sich das in ihr hervorgerufene Feld $\boldsymbol{E}_i$, je nachdem, ob die Scheibenachse parallel oder senkrecht zum äußeren Feld $\boldsymbol{E}$ gerichtet ist (vgl. Bild 3.2.7). Für das Feld in der Scheibe erhält man nach den Grundgesetzen der Elektrostatik (vgl. [4])

$$\boldsymbol{E}_i = \boldsymbol{E} - \frac{N\boldsymbol{P}}{\varepsilon_0}. \qquad (1)$$

N heißt der **Entelektrisierungs-** bzw. **Entmagnetisierungsfaktor.** Er ist nur von der Geometrie abhängig.

Im vorliegenden Fall ist

$$N = N_p = 0, \tag{2}$$

wenn die Scheibenebene parallel zum äußeren Feld $\boldsymbol{E}_a$ liegt, dagegen

$$N = N_s = 1 \tag{3}$$

bei senkrecht zum äußeren Feld stehender Scheibe. Die Größe

$$\boldsymbol{E}_{el} = -\frac{N\boldsymbol{P}}{\varepsilon_0} \tag{4}$$

heißt Elektrisierungsfeldstärke.

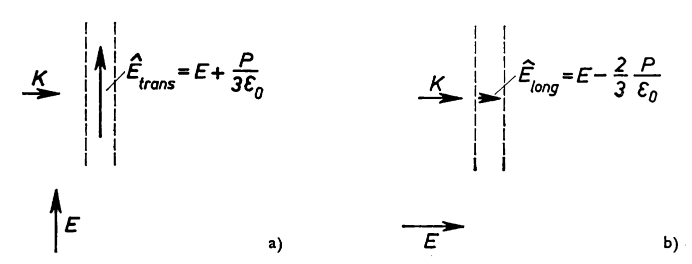


Bild 3.2.7. Das elektrische Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$ in einer dünnen Scheibe
a) bei parallel, b) bei senkrecht zur Scheibenachse gerichtetem äußerem elektrischem Feld $\boldsymbol{E}$

Neben dem Elektrisierungsfeld $\boldsymbol{E}_{el}$ hat man das **Lorentz-Feld**

$$\boldsymbol{E}_L = \frac{\boldsymbol{P}}{3\varepsilon_0} \tag{5}$$

(vgl. 3.2./20) zu berücksichtigen. Das gesamte auf ein Teilchen wirkende lokale Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$ ist somit durch

$$\hat{\boldsymbol{E}} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_L - \boldsymbol{E}_{el} \tag{6}$$

gegeben.
Bei transversalen Schwingungen sind das äußere Feld $\boldsymbol{E}$ und damit die Polarisation $\boldsymbol{P}$ parallel zu den Knotenflächen gerichtet. Nach (2) und (6) gilt daher für transversale Schwingungen

$$\hat{\boldsymbol{E}}_{trans} = \boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{P}}{3\varepsilon_0}. \tag{7}$$

Dagegen erhält man bei longitudinalen Schwingungen nach (1), (3) und (6)

$$\hat{\boldsymbol{E}}_{long} = \boldsymbol{E} - \frac{\boldsymbol{P}}{\varepsilon_0} + \frac{\boldsymbol{P}}{3\varepsilon_0} = \boldsymbol{E} - \frac{2}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}. \tag{8}$$

Nach (3.2./6a) definiert man die Polarisierbarkeit α_{el} durch Elektronen- bzw. α_{ion} durch Ionenauslenkung auf Grund der Gleichungen

$$\boldsymbol{P}_{el} = \varepsilon_0 N_{el} \alpha_{el} \hat{\boldsymbol{E}}, \tag{9}$$

$$\boldsymbol{P}_{ion} = \varepsilon_0 N_{ion} \alpha_{ion} \hat{\boldsymbol{E}}. \tag{10}$$

Darin gibt N_{ion} die Konzentration der Ionen, N_{el} die der freien Elektronen an. Die Polarisation der Ionen wird andererseits nach (3.2./6) durch die Auslenkung $\boldsymbol{r}$ gemäß

$$\boldsymbol{P}_{ion} = N_{ion} Ze\boldsymbol{r} \tag{11}$$

bestimmt.
Im elektrostatischen Grenzfall besteht zwischen dem lokalen elektrischen Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$ und der Auslenkung $\boldsymbol{r}$ die lineare Beziehung

$$C\boldsymbol{r} = Ze\hat{\boldsymbol{E}}. \tag{12}$$

Darin kennzeichnet C die rücktreibende Kraft, bezogen auf die Einheit der Auslenkung (1 m). Setzt man $\hat{\boldsymbol{E}}$ nach (12) in (10) ein und vergleicht den sich ergebenden linearen Zusammenhang zwischen $\boldsymbol{P}_{ion}$ und $\boldsymbol{r}$ mit dem nach (11) bestehenden, so folgt

$$\alpha_{ion} = \frac{Z^2 e^2}{\varepsilon_0 C} \tag{13}$$

als Beziehung zwischen der Kraftkonstanten und der ionischen Polarisierbarkeit.
Bei zeitlich veränderlichen Feldern wird die Auslenkung $\boldsymbol{r}$ der Teilchen durch die Differentialgleichung

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^2} + C\boldsymbol{r} = Ze\hat{\boldsymbol{E}} \tag{14}$$

bestimmt. μ bedeutet die reduzierte Masse der oszillierenden Teilchen.
Setzt man voraus, daß das äußere Feld $\boldsymbol{E}$ gegen das von der Polarisation $\boldsymbol{P}$ erzeugte elektrische Feld vernachlässigt werden kann, so ergibt sich im Falle transversaler Schwingungen nach (7)

$$\hat{\boldsymbol{E}} = \frac{\boldsymbol{P}}{3\varepsilon_0} = \frac{\boldsymbol{P}_{el} + \boldsymbol{P}_{ion}}{3\varepsilon_0}. \tag{15}$$

Wir führen hierin $\boldsymbol{P}_{el}$ nach (9), $\boldsymbol{P}_{ion}$ nach (11) ein und erhalten damit als Beziehung zwischen $\hat{\boldsymbol{E}}$ und $\boldsymbol{r}$ bei transversal schwingenden Teilchen

$$\hat{\boldsymbol{E}} = \frac{N_{ion} Ze}{\varepsilon_0 (3 - N_{el}\alpha_{el})} \boldsymbol{r}. \tag{16}$$

Drückt man $\hat{\boldsymbol{E}}$ in (14) durch (16) aus, so gelangt man für $\boldsymbol{r}$ zu einer linearen homogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung. Sie kann durch Exponentialansatz

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_\mathrm{T} t} \tag{17}$$

gelöst werden. Für die Eigenfrequenz ergibt sich, wenn man die ionische Polarisierbarkeit gemäß (13) einführt,

$$\omega_\mathrm{T} = \sqrt{\frac{C}{\mu}} \sqrt{1 - \frac{N_{ion}\alpha_{ion}}{3 - N_{el}\alpha_{el}}}. \tag{18}$$

In gleicher Weise verfährt man bei longitudinalen Schwingungen. Nach (6), (9) und (11) erhält man als Beziehung zwischen $\hat{\boldsymbol{E}}$ und $\boldsymbol{r}$ bei longitudinal schwingenden Teilchen

$$\hat{\boldsymbol{E}} = \frac{-2ZeN_{\text{ion}}}{\varepsilon_0(3 + 2N_{\text{ion}}\alpha_{\text{el}})} \boldsymbol{r}. \tag{19}$$

Aus (14) folgt damit als Eigenfrequenz der longitudinalen Schwingungen

$$\omega_{\text{L}} = \sqrt{\frac{C}{\mu}} \sqrt{1 + \frac{2N_{\text{ion}}\alpha_{\text{ion}}}{3 + 2N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}}}}. \tag{20}$$

Wie man erkennt, ist diese stets größer als die zugeordnete transversale Schwingung. Das geht auf die Wirkung des entelektrisierenden Feldes zurück.
Für das Verhältnis zwischen den Eigenfrequenzen ergibt sich nach (18) und (20)

$$\frac{\omega_{\text{L}}}{\omega_{\text{T}}} = \sqrt{\frac{1 + \frac{2}{3} N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}} + \frac{2}{3} N_{\text{ion}}\alpha_{\text{ion}}}{1 - \frac{1}{3} N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}} - \frac{1}{3} N_{\text{ion}}\alpha_{\text{ion}}} \; \frac{1 - \frac{1}{3} N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}}}{1 + \frac{2}{3} N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}}}} \tag{21}$$

Durch das Auflösen der Drudeschen Formel (3.2./21a) nach ε_{r} erhält man im vorliegenden Fall

$$\varepsilon_{\text{r}} = \frac{1 + \frac{2}{3} N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}} + \frac{2}{3} N_{\text{ion}}\alpha_{\text{ion}}}{1 - \frac{1}{3} N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}} - \frac{1}{3} N_{\text{ion}}\alpha_{\text{ion}}}. \tag{22}$$

Im sichtbaren Bereich kann α_{ion} gegen α_{el} vernachlässigt werden. Es ergibt sich daher für die Brechzahl im sichtbaren Bereich

$$n_{\text{s}}^2 = \frac{1 + \frac{2}{3} N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}}}{1 - \frac{1}{3} N_{\text{el}}\alpha_{\text{el}}}. \tag{23}$$

Werden diese Größen in (21) eingeführt, so folgt die **Lyddane-Sachs-Teller**-Beziehung

$$\boxed{\frac{\omega_{\text{L}}}{\omega_{\text{T}}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{\text{r}}(0)}}{n_{\text{s}}}}. \tag{24}$$

Für das Verhältnis der Grenzen des Sperrbereiches im Infraroten ergibt sich somit nach (3.2.3./11)

$$\frac{\omega_{\text{u}}}{\omega_{\text{o}}} = \frac{n_{\text{s}}}{\sqrt{\varepsilon_{\text{r}}(0)}} = \frac{\omega_{\text{T}}}{\omega_{\text{L}}}. \tag{25}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir nach (24)

$$\omega_{\text{L}} = 3{,}0 \cdot 10^{13} \sqrt{\frac{13{,}2}{1{,}8^2}}\,\text{s}^{-1} = 6{,}05 \cdot 10^{13}\,\text{s}^{-1}.$$

3.2.5. Absorption durch F-Zentren in NaCl

Die Absorptionsbande der F-Zentren in Steinsalz NaCl liegt bei $\lambda = 465$ nm. Durch Erzeugung von Farbzentren in der Konzentration $N_1 = 4{,}6 \cdot 10^{22}\ \mathrm{m}^{-3}$ wird die Absorptionskonstante des Materials um $\Delta k = 1\ \mathrm{mm}^{-1}$ gegenüber dem Wert bei nichtvorhandenen Farbzentren vergrößert. Untersuchen Sie nach der Dispersions- und Absorptionstheorie des Lichtes die Abhängigkeit der Absorptionskonstanten von der Wellenlänge, bestimmen Sie die Halbwertsbreite der Absorptionskurve und berechnen Sie die Dämpfung der oszillierenden Elektronen. Die Brechzahl des unverfärbten Steinsalzes ist $n_i = 1{,}54$.

Lösung:

Nach 3.2. werden F-Zentren durch Elektronen in Anionenlücken verursacht. Wir trennen in der DRUDEschen Formel (3.2./21) den von der Schwingung der Elektronen verursachten Summanden von den übrigen Summanden ab und schreiben

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \Sigma + \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon'}{3\varepsilon_0} \frac{N_1 e^2}{m_e(\omega_1^2 - \omega^2 - i\varrho_1\omega_1)}. \tag{1}$$

Darin steht $\sum$ für die von den Schwingungen der übrigen Kristallbausteine, Natrium- und Chlorionen verursachten Glieder. m_e bezeichnet die Elektronenmasse, ϱ_1 den Reibungskoeffizienten der Elektronen. Auf der rechten Seite fassen wir $\varepsilon_0 + \sum$ zu einer einheitlichen Größe ε_i' zusammen. Sie gibt die komplexe Dielektrizitätskonstante des reinen Kristalls ohne Farbzentren an. Im letzten Summanden, der auf die Elektronen in Anionenlücken zurückgeht, ersetzen wir im Zähler näherungsweise ε' durch ε_0 und erhalten damit

$$\varepsilon' = \varepsilon_i' + \frac{N_1 e^2}{m_e(\omega_1^2 - \omega^2 - i\varrho_1\omega_1)}. \tag{2}$$

Ebenso wie die Dielektrizitätskonstante zerlegen wir die komplexe Brechzahl in einen Anteil, der vom reinen Kristall, und einen Anteil, der von den Farbzentren stammt:

$$n' = n_i' + \Delta n' = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}}. \tag{3}$$

Wir setzen (2) in (3) ein und erhalten unter der Voraussetzung

$$|\Delta n'| \ll 1 \tag{4}$$

für die Brechzahlanteile

$$n_i' = \sqrt{\frac{\varepsilon_i'}{\varepsilon_0}}, \qquad \Delta n' = \frac{N_1 e^2}{2m_e(\omega_1^2 - \omega^2 - i\varrho_1\omega_1)\sqrt{\varepsilon_i'\varepsilon_0}}. \tag{5}$$

Die im reinen Kristall auftretende Absorption kann in erster Näherung gegen die Absorption durch Farbzentren vernachlässigt und daher

$$\varepsilon_i' = \varepsilon_i, \qquad n_i' = n_i$$

geschrieben werden. Ferner kann man nach (3.2./23)

$$n' = n(1 - i\varkappa) = (n_i + \Delta n)(1 - i\varkappa) = n_i + \Delta n - i\varkappa n_i \tag{6}$$

setzen und dabei die Brechzahländerung Δn infolge der Farbzentren ebenso wie den von den Farbzentren verursachten Absorptionsindex $\varkappa = \Delta\varkappa$ als klein gegen die Brechzahl n_i des reinen Kristalles annehmen:

$$\varkappa \ll n_i, \qquad \Delta n \ll n_i. \tag{7}$$

Damit folgt aus der zweiten Gleichung (5)

$$\Delta n' = \Delta n - i\varkappa n_i = \frac{N_1 e^2(\omega_1^2 - \omega^2 + i\varrho_1\omega_1)}{2m_e[(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \varrho_1^2\omega_1^2]\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_0}}. \tag{8}$$

Für die Berechnung der Absorptionseigenschaften sind nur die imaginären Anteile von Interesse. Unter Berücksichtigung der ersten Gleichung (5) erhalten wir aus (8) für die Absorptionskonstante nach (3.2./24)

$$k = \frac{\omega}{c}\varkappa = \frac{N_1 e^2 \varrho_1\omega_1\omega}{2c_0\varepsilon_0 n_i m_e[(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \varrho_1^2\omega_1^2]}. \tag{9}$$

Hierin bedeutet c_0 die Lichtgeschwindigkeit in Vakuum.
Wir können in erster Näherung voraussetzen, daß im Nenner der Einfluß des Reibungskoeffizienten gering ist und daher das Maximum der Absorptionskonstanten durch

$$\omega = \omega_1 \tag{10}$$

bestimmt ist. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir für das Absorptionsmaximum

$$k_{\max} = \frac{N_i e^2}{2c_0\varepsilon_0 n_i m_e \varrho_1}. \tag{11}$$

Die Halbwertsbreite kann genähert dadurch bestimmt werden, daß sich der Wert des Nenners gegenüber dem Maximum verdoppeln muß:

$$(\omega_1^2 - \omega_{1/2}^2)^2 = \varrho_1^2\omega_1^2. \tag{12}$$

Hieraus ergibt sich

$$\omega_{1/2} = \omega_1 \pm \frac{\varrho_1}{2} \tag{13}$$

und damit die Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_{1/2} = \varrho_1 \quad \text{bzw.} \quad \Delta\nu_{1/2} = \frac{\varrho_1}{2\pi}. \tag{14}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt aus (11), wenn diese Gleichung nach ϱ_1 aufgelöst wird,

$$\varrho_1 = \frac{4{,}6 \cdot 10^{22} \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}54 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 10^3}\,\text{Hz} = 1{,}58 \cdot 10^{14}\,\text{s}^{-1}.$$

ϱ_1 ist klein gegen die Kreisfrequenz der Eigenschwingungen:

$$\varrho_1 \ll \omega_1 = \frac{2\pi c_0}{\lambda} = \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 10^8\,\text{s}^{-1}}{465 \cdot 10^{-9}} = 4{,}05 \cdot 10^{15}\,\text{s}^{-1}.$$

Für die Halbwertsbreite ergibt sich

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1{,}58 \cdot 10^{14}\ \text{Hz}}{2\pi} = 2{,}52 \cdot 10^{13}\ \text{Hz}.$$

Dem entspricht die Energie

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = h\,\Delta\nu_{1/2} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}52 \cdot 10^{13}}{1{,}60 \cdot 10^{-19}}\ \text{eV} = 0{,}104\ \text{eV}.$$

Infolge der vielfältigen Näherungen ist dieser Wert ungenau und nur größenordnungsmäßig richtig.

3.2.6. Dispersion in der Umgebung einer F-Bande

In Steinsalz wird eine Konzentration von $N_1 = 5 \cdot 10^{24}\ \text{m}^{-3}$ Farbzentren erzeugt. Untersuchen Sie die Veränderlichkeit der reellen Brechzahl in der Umgebung der Absorptionskante und bestimmen Sie die größte Abweichung von der Brechzahl des unverfärbten Kristalls (Werte nach 3.2.5.).

Lösung:

Wir verwenden in Gleichung (3.2.5./8) die Realteile und erhalten für die Brechzahländerung infolge der vorhandenen Farbzentren

$$\Delta n = \frac{N_1 e^2 (\omega_1^2 - \omega^2)}{2 m_e [(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \varrho_1^2 \omega_1^2] \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_0}}. \tag{1}$$

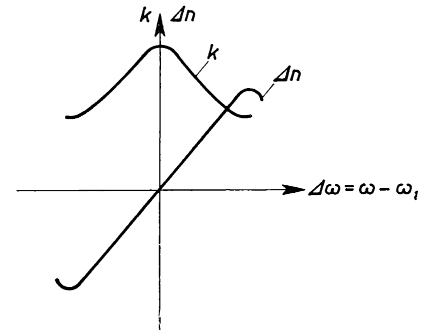


Bild 3.2.8. Änderung der Brechzahl n und der Absorptionskonstanten k in der Umgebung eines F-Zentrums

Hierin können wir die Brechzahl

$$n_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}} \tag{2}$$

einführen.
Die Funktion

$$f(\omega) = \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \varrho_1^2 \omega_1^2} \tag{3}$$

verschwindet für $\omega = \omega_1$. Auf der linken Seite der Absorptionsbande liegt ein Minimum, auf der rechten Seite ein Maximum (vgl. Bild 3.2.8). Zur Bestimmung der Extrema differenzieren wir und

erhalten

$$\frac{\mathrm{d}f(\omega)}{\mathrm{d}\omega} = -2\omega \frac{\varrho_1{}^2\omega_1{}^2 - (\omega_1{}^2 - \omega^2)^2}{[(\omega_1{}^2 - \omega^2)^2 + \varrho_1{}^2\omega_1{}^2]^2}. \tag{4}$$

Die Ableitung verschwindet für

$$\omega^2 = \omega_1{}^2 \pm \varrho_1\omega_1$$

bzw. bei kleinen Werten $\frac{\varrho_1}{\omega_1} \ll 1$ für

$$\omega = \omega_1 \pm \frac{1}{2}\varrho_1. \tag{5}$$

Im Rahmen der vorgenommenen Näherungen fallen also, wie ein Vergleich mit (3.2.5./13) zeigt, die Extremwerte von $\Delta n(\omega)$ mit den Halbwerten des Absorptionsmaximums zusammen.
Wir setzen (5) in (1) ein und erhalten

$$(\Delta n)_{\text{extr}} = \pm \frac{N_1 e^2}{4\varepsilon_0 n_1 m_e \varrho_1 \omega_1}. \tag{6}$$

Mit den vorgegebenen Werten und der Dämpfung nach 3.2.5. folgt

$$(\Delta n)_{\text{extr}} = \pm \frac{5 \cdot 10^{24} \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}54 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}58 \cdot 10^{14} \cdot 4{,}05 \cdot 10^{15}}$$
$$= \pm 0{,}004.$$

3.2.7. Orientierungspolarisation

Schwefelwasserstoff zeigt bei der Frequenz 5 kHz eine starke und stellenweise sprunghafte Veränderlichkeit seiner Dielektrizitätszahl ε_r von der Temperatur. Diese Eigenschaft ist auf die Dipolorientierung im Festkörper zurückzuführen. Die Wärmebewegung wirkt der Dipolorientierung entgegen, so daß sich mit wachsender Temperatur ε_r verringert. Nach einem steilen Abfall bei 130 K auf $\varepsilon_r = 14$ verringert sich die Dielektrizitätszahl bis $T = 190$ K nahezu linear auf $\varepsilon_r = 11$ (vgl. Bild 3.2.9). Berechnen Sie daraus das Dipolmoment der Schwefelwasserstoffmoleküle.

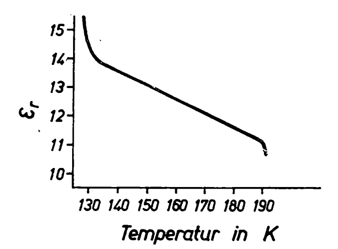


Bild 3.2.9. Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl ε_r von der Temperatur bei 5 kHz für Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff kristallisiert in Form von ineinander verschobenen kubisch-flächenzentrierten Gittern. Auf den Elementarwürfel mit der Kantenlänge 0,578 nm entfallen vier Moleküle. Die relative Molekülmasse ist $M_r = 34{,}10$.

Lösung:

Das lokale elektrische Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$ sucht die Elementardipole auszurichten. Ihm wirkt die Wärmebewegung entgegen. Ein Dipol besitzt im elektrischen Feld die potentielle Energie

$$\varepsilon_{\text{pot}} = -\boldsymbol{m}_{\text{e}} \cdot \hat{\boldsymbol{E}} = -m_{\text{e}}\hat{E} \cos \vartheta. \tag{1}$$

Darin bezeichnet ϑ den Winkel des elektrischen Momentes gegen das Feld (vgl. Bild 3.2.10).

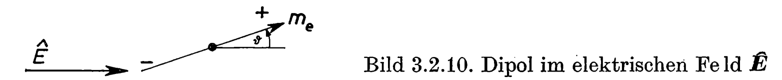


Bild 3.2.10. Dipol im elektrischen Feld $\hat{\boldsymbol{E}}$

Es seien N Dipole je Volumeneinheit in dem Stoff enthalten. Sie nehmen alle möglichen Richtungen im Raum ein. Nach dem GIBBSschen Energieverteilungsgesetz erhält man den Mittelwert

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\text{pot}}}{kT}} \cos \vartheta \, \mathrm{d}\Omega}{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\text{pot}}}{kT}} \, \mathrm{d}\Omega}, \tag{2}$$

wobei

$$\mathrm{d}\Omega = \sin \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi \tag{3}$$

das Differential des Raumwinkels angibt. Das Integral ist über alle Richtungen des Raumes zu erstrecken. Wir erhalten

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\pi} \mathrm{e}^{\frac{m_{\text{e}}\hat{E}\cos\vartheta}{kT}} \cos \vartheta \sin \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi}{\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\pi} \mathrm{e}^{\frac{m_{\text{e}}\hat{E}\cos\vartheta}{kT}} \sin \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi}. \tag{4}$$

Die äußeren Integrationen können unabhängig von den inneren durchgeführt werden und ergeben im Zähler und im Nenner den Faktor 2π, der sich herauskürzt. Zur Auswertung des inneren Integrals setzt man

$$C = \frac{m_{\text{e}}\hat{E}}{kT}, \quad u = \cos \vartheta. \tag{5}$$

Damit folgt aus (4)

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\int\limits_{-1}^{1} \mathrm{e}^{Cu} u \, \mathrm{d}u}{\int\limits_{-1}^{1} \mathrm{e}^{Cu} \, \mathrm{d}u} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}C} \ln \int\limits_{-1}^{1} \mathrm{e}^{Cu} \, \mathrm{d}u. \tag{6}$$

Durch Ausführung der Integration ergibt sich

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}C} \ln \frac{\mathrm{e}^{C} - \mathrm{e}^{-C}}{C} = L(C) = L\left(\frac{m_{\text{e}}\hat{E}}{kT}\right). \tag{7}$$

$L(C)$ heißt die **Langevin-Funktion**. Ihr Verlauf ist in Bild 3.2.11 dargestellt. Reihenentwicklung der LANGEVIN-Funktion liefert für kleine Werte C

$$L(C) = \frac{C}{3} - \frac{C^3}{45} + \cdots. \tag{8}$$

Für $\hat{E} = 10^6 \text{ V m}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, elektrisches Moment m_e in der Größenordnung 10^{-28} As m liegt C nach (5) in der Größenordnung 0,01 ... 0,1. Wir rechnen daher in erster Näherung mit

$$\overline{\cos \vartheta} = L\left(\frac{m_e \hat{E}}{kT}\right) = \frac{m_e \hat{E}}{3kT}. \tag{9}$$

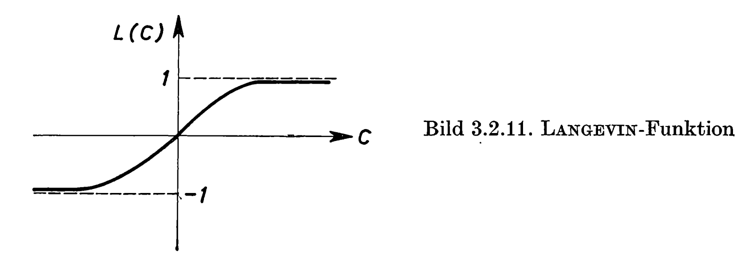


Bild 3.2.11. LANGEVIN-Funktion

Für die Orientierungspolarisation erhalten wir somit (vgl. Bild 3.2.10)

$$P_{or} = N m_e \overline{\cos \vartheta} = \frac{N m_e^2 \hat{E}}{3kT}; \tag{10}$$

die Orientierungspolarisierbarkeit wird gleich

$$\alpha_{or} = \frac{P_{or}}{N \varepsilon_0 \hat{E}} = \frac{m_e^2}{3 \varepsilon_0 kT}. \tag{11}$$

Bezeichnet α_0 die Summe aus elektronischer und ionischer Polarisierbarkeit, so können wir also nach (3.2./11)

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{m_e^2}{3kT} = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i \frac{Z_i^2 e^2}{m_i(\omega_i^2 - \omega^2 - \mathrm{i} \varrho_i \omega_i)} + \frac{m_e^2}{3 \varepsilon_0 kT} \tag{12}$$

schreiben. Damit folgt nach (3.2./21a) bzw. nach der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Formel (3.2.1./6)

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N \alpha_0}{3} + \frac{N m_e^2}{9 \varepsilon_0 kT}, \tag{13}$$

wobei N die Konzentration der Moleküle, d. h. ihre Anzahl je Kubikmeter, angibt. Die Dielektrizitätszahl

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = n^2 \tag{14}$$

ist sowohl von der Frequenz als auch von der Temperatur abhängig.

Für die Differenz zwischen zwei Temperaturen erhält man nach (13) unter der Voraussetzung, daß α_0 und m_e^2 unverändert bleiben und daß jedes Molekül einen Dipol liefert,

$$\frac{\varepsilon_r(\omega_1 T_2) - 1}{\varepsilon_r(\omega_1 T_2) + 2} - \frac{\varepsilon_r(\omega_1 T_1) - 1}{\varepsilon_r(\omega_1 T_1) + 2} = \frac{N m_e^2}{9\varepsilon_0 k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{15}$$

Die Anzahl der Moleküle je Volumeneinheit ergibt sich aus den Angaben über Elementarzelle und Kristallaufbau:

$$N = \frac{1}{(0{,}578 \cdot 10^{-9})^3} \cdot 4\ \mathrm{m^{-3}} = 2{,}07 \cdot 10^{28}\ \mathrm{m^{-3}}.$$

Wir lösen (15) nach m_e auf, womit nach den vorgegebenen Werten folgt

$$m_e = \sqrt{\left(\frac{13}{16} - \frac{10}{13}\right) \frac{9 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 130 \cdot 190}{2{,}07 \cdot 10^{28} \cdot 60}}\ \mathrm{As\,m} =$$

$$= 9{,}72 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{Cm}.$$



Aufgaben

A 3.2.1. Berechnen Sie die Polarisation von KCl, wenn eine elektrische Feldstärke von $1000\ \mathrm{V\,m^{-1}}$ angelegt wird ($\varepsilon_r = 4{,}68$). Wie groß ist das elektrische Moment, bezogen auf ein KCl-Molekül, wie groß die Dipollänge ($d = 1{,}99\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$, $M_r = 74{,}58$)?

A 3.2.2. Wie groß ist die Polarisierbarkeit von KCl für elektrostatische Felder und für Lichtwellen im sichtbaren Bereich ($n = 1{,}46$)?

A 3.2.3. Berechnen Sie das elektrische Moment, das ein Feld der Stärke $10^6\ \mathrm{V\,m^{-1}}$ bei der Einwirkung auf ein Xenonmolekül erzeugt ($\alpha = 3{,}99 \cdot 10^{-30}\ \mathrm{m^3}$).

A 3.2.4. Welche Polarisation erzeugt ein elektrisches Feld der Stärke $10\ \mathrm{V\,m^{-1}}$ in festem Xenon? Xenon hat kfz-Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 0{,}624$ nm.

A 3.2.5. Steinsalz zeigt eine ausgeprägte Spektrallinie im Ultravioletten bei der Wellenlänge $\lambda = 105$ nm. Die Konzentration der Oszillatoren beträgt $N = 2{,}28 \cdot 10^{28}\ \mathrm{m^{-3}}$. Berechnen Sie die Brechzahl n für $\lambda = 0{,}4\ \mu$m, $\lambda = 0{,}7\ \mu$m und $\lambda = 5{,}0\ \mu$m.

A 3.2.6. Berechnen Sie die Polarisierbarkeit des Steinsalzes im Bereich sichtbaren Lichtes und im elektrostatischen Fall ($\lambda = 0{,}5\ \mu$m; $n = 1{,}55$; $\varepsilon_r = 5{,}9$ im elektrostatischen Falle).

A 3.2.7. Welchen Sperrbereich besitzt Kaliumfluorid im Ultraroten ($n = 1{,}2$ für $\omega = 3{,}5 \cdot 10^{15}\ \mathrm{s^{-1}}$, $\lambda_{IR} = 52{,}4\ \mu$m, $\varepsilon_r(0) = 5{,}5$)?

A 3.2.8. Geben Sie nach Tabelle 3.2.1 die obere Grenze des Sperrbereiches im Infraroten für NaBr und KCl an.

A 3.2.9. LiF hat für $\lambda = 0{,}4\ \mu$m die Brechzahl $n = 1{,}3988$, für $\lambda = 0{,}8\ \mu$m; $n = 1{,}3889$. Berechnen Sie daraus genähert die Lage der ultravioletten Eigenschwingung, wenn der Einfluß infraroter Eigenschwingungen vernachlässigt und die Brechzahl nur auf eine ultraviolette Eigenschwingung zurückgeführt wird.

A 3.2.10. Stellen Sie aus den Daten nach A 3.2.9. eine Dispersionsformel für LiF $n^2 = n^2(\lambda^2)$ auf und vergleichen Sie diese mit der von Radhakrishnan

$$n^2 = 1{,}42664 + \frac{0{,}32052\,\lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}013056} + \frac{4{,}25284\lambda^2}{\lambda^2 - 2044{,}8}$$

(λ in μm).

A 3.2.11. Bei PbTe wird die Messung der Dielektrizitätszahl für den elektrostatischen Fall durch die Leitfähigkeit gestört. Als Verhältnis zwischen den Eigenfrequenzen der longitudinalen und der transversalen Phononen wird nach 2.2.2. für $K \to 0$ der Wert

$$\frac{\omega_L}{\omega_T} = 3{,}2$$

gemessen. Die Brechzahl für sichtbares Licht ist $n_s = 5{,}3$. Bestimmen Sie die Dielektrizitätszahl für den elektrostatischen Fall.

A 3.2.12. Die Halbwertsbreite in der Umgebung der F-Bande des Kaliumbromids beträgt 0,345 eV. Bestimmen Sie die Frequenzbreite.

A 3.2.13. Die Absorptionsbande des Kaliumchlorids liegt bei $\lambda_{max} = 563$ nm. Für die Halbwertsbreite werden 0,35 eV gemessen. Geben Sie die Halbwertsbreite in Einheiten der Wellenlänge an.

A 3.2.14. Für die F-Bande des Natriumfluorids wird die Halbwertsbreite 0,62 eV gemessen. Berechnen Sie den Reibungskoeffizienten und geben Sie auf Grund dieser Rechnung die Absorptionskonstante k_{max} für das Bandenmaximum an, wenn die Konzentration der Farbzentren $N_1 = 10^{23}$ m^{-3} beträgt ($n_{NaF} = 1{,}32$).

A 3.2.15. Stellen Sie für ein kugelförmiges Molekül mit dem Radius R die Formel für dessen Polarisierbarkeit auf.

A 3.2.16. Schätzen Sie aus der Dielektrizitätszahl $\varepsilon_r = 80{,}8$ des Eises den Moleküldurchmesser ab. Dabei kann angenommen werden, daß sämtliche Moleküle im elektrischen Feld gleich gerichtet sind. ($d_{Eis} = 0{,}918$ g cm^{-3}, $M_r = 18$).

A 3.2.17. Der große Unterschied zwischen der relativ niedrigen Dielektrizitätszahl für Wasser bzw. Eis im sichtbaren Bereich und dem großen Wert im elektrostatischen Falle wird im wesentlichen durch die Richtungspolarisierbarkeit begründet. Zwischen $-30\,°$C und $-10\,°$C steigt für 1 kHz die Dielektrizitätszahl des Eises von 14 auf 70. Berechnen Sie das Dipolmoment. (Dichte $d = 0{,}918$ g cm^{-3}).

3.3. Klassische Theorie der elektrischen Leitung



Einführung

Leitfähigkeitseigenschaften fester Körper

Die elektrische Leitfähigkeit σ fester Körper liegt innerhalb sehr weiter Grenzen. Sie erstreckt sich von Werten der Größenordnung $10^{-17}\,\Omega^{-1}\,\text{m}^{-1}$ für Isolatoren bis zu $67{,}1 \cdot 10^6\,\Omega^{-1}\,\text{m}^{-1}$ für Silber. Darüber hinaus zeigen Supraleiter nahe dem absoluten Nullpunkt Leitfähigkeiten in der Größenordnung $10^{23}\,\Omega^{-1}\,\text{m}^{-1}$ und darüber. Bild 3.3.1 stellt die Leitfähigkeit charakteristischer Stoffe grafisch dar. Tabelle 3.3.1 enthält die elektrische Leitfähigkeit charakteristischer Metalle, Halbleiter und Isolatoren.

Träger der elektrischen Leitung sind Elektronen und Ionen. Man unterscheidet daher zwischen Elektronen- und Ionenleitung.

Die Leitfähigkeitseigenschaften finden ihre Ursache in der Struktur der Festkörper. **Elektronenleitung** wird durch Elektronen bewirkt, die sich frei durch den Festkörper bewegen können und nur an diesen gebunden sind. Sie werden als freie Elektronen bzw. zum Unterschied gegen freie Elektronen in Gasen oder im Vakuum als quasifreie Elektronen bezeichnet. **Ionenleitung** geht auf die Wanderung der Ionen nach 3.1. zurück.

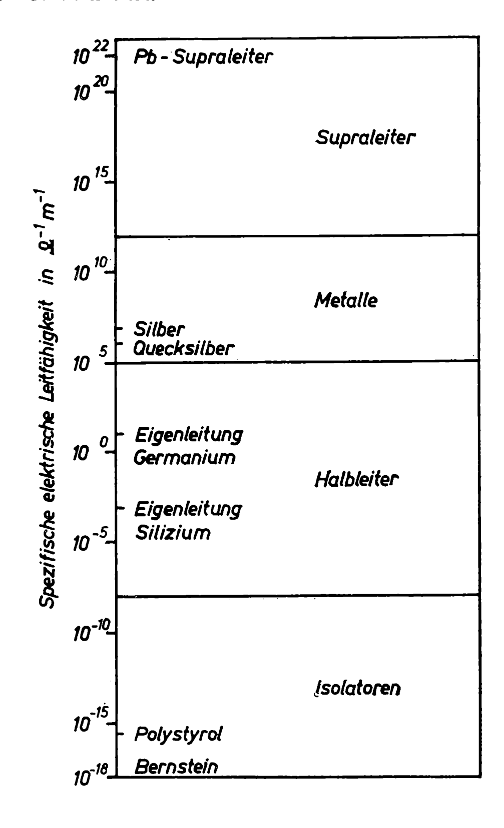


Bild 3.3.1. Leitfähigkeit fester Körper

Drude-Sommerfeldsche Elektronentheorie der Metalle

Bei den Metallen gehört im Mittel je Atom ein Elektron dem Kristall als Ganzes an. Die Elektronen verhalten sich nach DRUDE wie ein Gas frei beweglicher Teilchen. Eine von außen angelegte elektrische Spannung bewirkt, daß die Ladungsträger bevorzugt in die vom Feld bestimmte Richtung diffundieren. Hierdurch kommt eine Driftbewegung der Ladungsträger zustande, die sich der ungeordneten Teilchenbewegung bei fehlendem Feld überlagert.

Das angelegte elektrische Feld E führt zu einer Beschleunigung der Elektronen entgegen der Feldrichtung; die kinetische Energie der Elektronen nimmt zu. Bei den Bewegungen im Kristallgitter stoßen die Elektronen mit den Gitterbausteinen zu-

sammen und geben dabei ihre Beschleunigungsenergie an das Gitter ab. Die Beschleunigungsenergie wächst also zwischen zwei Stößen von Null auf einen Maximalwert an. Im Mittel ergibt sich eine Driftgeschwindigkeit, die in Übereinstimmung mit dem OHMschen Gesetz dem elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ proportional ist (vgl. 3.3.1).
Durch die Zusammenstöße der Elektronen mit dem Gitter wird dieses zu verstärkten Schwingungen angeregt. Die Stromleitung ist daher in Übereinstimmung mit dem JOULEschen Gesetz mit einer Erwärmung des Festkörpers verbunden (vgl. A 3.3.1.).
Durch das DRUDEsche Modell des Elektronengases werden die beiden grundlegenden Effekte der Elektrizitätsleitung in Metallen richtig wiedergegeben. Dagegen ergeben sich Schwierigkeiten, wenn der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes oder der Beitrag der Elektronen zur Wärmekapazität gedeutet werden sollen.
Hierzu hat man nach SOMMERFELD davon auszugehen, daß die Elektronen bei Zimmertemperatur ein **entartetes Gas** darstellen, das nicht der BOLTZMANN-Statistik genügt. Elektronen sind Elementarteilchen mit halbzahligem Eigendrehimpuls bzw. Spin. Für sie gilt daher die FERMI-DIRAC-Statistik. Ihre Grundlagen sind in [3] Abschnitt 4. behandelt. Die Ergebnisse bezüglich der Elektronen werden im folgenden beschrieben.

Fermi-Dirac-Statistik der Elektronen

Nach der FERMI-DIRAC-Statistik kann ein Quantenzustand entweder unbesetzt oder von nicht mehr als einem Teilchen belegt sein. Die Anzahl der Quantenzustände in einer Kugelschale des Impulsraumes ist, bezogen auf das Kristallvolumen $V_0 = 1\ \mathrm{m}^3$,

$$z_i = g\,\frac{4\pi p_i^2\,\Delta p_i}{h^3} \tag{1}$$

(vgl. 2.1.4. und Bild 2.1.5). Der Gewichtsfaktor ist für Elektronen auf Grund der beiden entgegengesetzten Einstellmöglichkeiten des Spins

$$g = 2, \tag{2}$$

d. h. auf jede Zelle des Phasenraumes entfallen zwei Quantenzustände. z_i hat die Einheit m^{-3}.

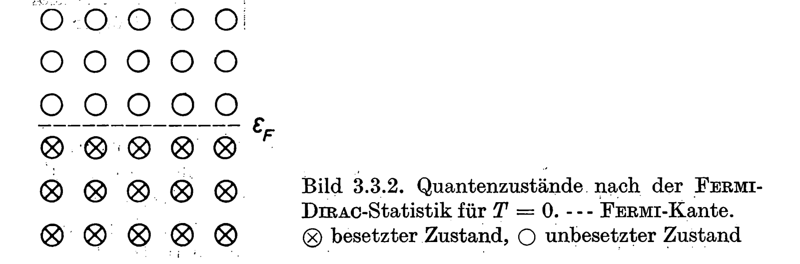


Bild 3.3.2. Quantenzustände nach der FERMI-DIRAC-Statistik für $T = 0$. --- FERMI-Kante. ⊗ besetzter Zustand, ○ unbesetzter Zustand

Am **absoluten Nullpunkt** $T = 0$ besetzen die Elektronen sämtliche Energiezustände, von unten an, lückenlos bis zur oberen Grenze ε_F (vgl. Bild 3.3.2). ε_F heißt **Grenzenergie** bzw. **Fermi-Kante.** Sie trennt besetzte von unbesetzten Energiezuständen.

Die Gesamtheit der Elektronenimpulse liegt für $T = 0$ in einer Kugel des Impulsraumes. Der Radius p_0 dieser Kugel ist durch die Beziehung

$$\varepsilon_F = \frac{p_0^2}{2m} \tag{3}$$

festgelegt. Andererseits haben nach der HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelation die Zellen des sechsdimensionalen Phasenraumes die Größe

$$\Delta p \, \Delta q = h^3. \tag{4}$$

Die betrachteten Elektronenimpulse werden im Impulsraum durch eine Kugel mit dem Volumen $\frac{4}{3} \pi p_0^3$ begrenzt. Berücksichtigt man $g = 2$ nach (2), so folgt für die Anzahl der Elektronen im Volumen 1 m³

$$N = g \frac{4\pi p_0^3}{3h^3}. \tag{5}$$

N hat die Einheit m^{-3}. Aus (5) ergibt sich als Grenzenergie der Elektronen

$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi g} \right)^{2/3}}. \tag{6}$$

Bei Temperaturen $T \neq 0$ werden nicht nur die unteren Energiezustände besetzt (vgl. Bild 3.3.3). Nach der FERMI-DIRAC-Statistik ist die Anzahl der Elektronen mit Impulsen zwischen p_i und $p_i + \Delta p_i$ bzw. p und $p + \mathrm{d}p$

$$\boxed{N_i = \frac{z_i}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\mathrm{d}N = \frac{4\pi g p^2 \, \mathrm{d}p}{h^4 \left(\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon(p)}{kT}} + 1 \right)}}. \tag{7}$$

○ ○ ○ ○ ○
○ ⊗ ○ ○ ○
○ ⊗ ⊗ ○ ○
○ ⊗ ⊗ ⊗ ○
⊗ ⊗ ○ ⊗ ⊗
⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗

Bild 3.3.3. Quantenzustände nach der FERMI-DIRAC-Statistik für $T \neq 0$

α ist ein Parameter, der aus der Teilchenzahl zu bestimmen ist und auch von der Temperatur abhängt. Der Ausdruck

$$f_0 = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} + 1} \tag{7a}$$

heißt Verteilungsfunktion bzw. **Verteilungsdichte.** Er gibt die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Phasenzelle an.
Bei der Integration über die Besetzung sämtlicher Zustände muß sich die Gesamtzahl der Elektronen ergeben. Bezeichnet N die Elektronenkonzentration, d. h. die Anzahl der im Metall frei beweglichen Ladungsträger je Kubikmeter, so muß

$$N = \int \mathrm{d}N \tag{8}$$

bzw., wenn man (7) einsetzt,

$$N = \frac{4\pi g}{h^3} \int\limits_0^\infty \frac{p^2\,\mathrm{d}p}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon(p)}{kT}} + 1} \tag{9}$$

erfüllt sein. Werden nur freie Elektronen innerhalb des Metalles betrachtet, so besteht die Elektronenenergie nur aus kinetischer Energie. Für diese ist

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}. \tag{10}$$

Zur Auswertung des Integrals (9) setzt man

$$t = \frac{p^2}{2mkT}. \tag{11}$$

Damit ergibt sich aus (9), wenn man für die Elektronenenergie den Ausdruck nach (10) einsetzt,

$$N = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g}{h^3}\,(mkT)^{3/2} \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{t}\,\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{\alpha+t} + 1}. \tag{12}$$

Das rechts stehende Integral der Form

$$I_n = \int\limits_0^\infty \frac{t^n}{\mathrm{e}^{\alpha+t} + 1}\,\mathrm{d}t \tag{13}$$

heißt **Entartungsintegral.** Seine Auswertung erfolgt durch Reihenentwicklung. Für

$$-\alpha = \delta > 0 \tag{13a}$$

zerlegt man

$$I_{n-1} = \int\limits_0^\delta t^{n-1}\,\mathrm{d}t + \int\limits_\delta^\infty t^{n-1}\,\mathrm{d}t - \int\limits_0^\infty \frac{t^n}{1 + \mathrm{e}^{-(t-\delta)}}\,\mathrm{d}t. \tag{14}$$

Der erste Summand kann elementar ausgewertet werden. Den zweiten und dritten faßt man zusammen und schreibt

$$I_{n-1} = \frac{\delta^n}{n} + I_Z \tag{15}$$

mit

$$I_Z = \int_\delta^\infty t^{n-1}\,dt - \int_0^\delta \frac{t^{n-1}}{1+e^{-(t-\delta)}}\,dt - \int_\delta^\infty \frac{t^{n-1}}{1+e^{-(t-\delta)}}\,dt. \tag{16}$$

Die Aufspaltung des dritten Summanden in ein Integral von Null bis δ und ein Integral von δ bis Unendlich ist zur Gewährleistung der Konvergenz erforderlich. Durch Reihenentwicklung entsteht

$$I_Z = -\int_\delta^\infty t^{n-1} \sum_{\nu=0}^\infty (-1)^{\nu+1}\, e^{-(\nu+1)(t-\delta)}\,dt - \int_0^\delta t^{n-1} \sum_{\nu=0}^\infty (-1)^\nu\, e^{(\nu+1)(t-\delta)}\,dt. \tag{17}$$

Im ersten Summanden kann $x = (\nu + 1)(t - \delta)$, im zweiten $x = -(\nu + 1)(t - \delta)$ transformiert werden. Damit folgt

$$I_Z = \int_0^\infty [(\delta + x)^{n-1} - (\delta - x)^{n-1}]\, e^{-x}\,dx \sum_{\nu=0}^\infty \frac{(-1)^\nu}{(\nu+1)^2}$$

$$+ \int_0^\infty (-x)^{n-1}\, e^{-x}\,dx \sum_{\nu=0}^\infty \frac{(-1)^\nu\, e^{-\delta(\nu+1)}}{(\nu+1)^n}. \tag{18}$$

Auswertung der Integrale unter Verwendung der Gammafunktion

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-y}\, y^{n-1}\,dy \tag{19}$$

ergibt schließlich

$$\int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^{t-\delta}+1}\,dt = \frac{\delta^n}{n} + 2\delta^{n-2}\left[\binom{n-1}{1} c_2 + \binom{n-1}{3}\frac{3!\,c_4}{\delta^2} + \binom{n-1}{5}\frac{5!\,c_5}{\delta^4} + \cdots\right] + (-1)^{n-1}(\Gamma n)\left(\frac{e^{-\delta}}{1} - \frac{e^{-2\delta}}{4} + \frac{e^{-3\delta}}{9} - + \cdots\right) \tag{20}$$

mit

$$c_i = 1 - \frac{1}{2^i} + \frac{1}{3^i} - \frac{1}{4^i} + - \cdots. \tag{20a}$$

Speziell ist

$$c_2 = \frac{\pi^2}{12}. \tag{20b}$$

Mit Hilfe von (20) kann das Integral in (9) berechnet und daraus der Parameter α bestimmt werden. Seine Kenntnis ist erforderlich, wenn die physikalischen Zustandsgrößen der Elektronen im Festkörper, insbesondere die Innere Energie und die spezifische Wärmekapazität, abgeleitet werden (vgl. 3.3.3.).

Fermi-Energie und Fermi-Kante

Der Parameter α in (7) und (9) ist mit dem **Chemischen Potential** μ_C verknüpft, das in der Statistischen Physik definiert wird (vgl. [3] 3.3./6). Es gibt die Freie Enthalpie je Teilchen an. In der Festkörperphysik wird das Chemische Potential als **Fermi-Energie** ζ bzw. **Fermi-Potential** bezeichnet. Zwischen μ_C bzw. ζ und α besteht die Beziehung

$$\boxed{\mu_C = \zeta = -\alpha kT}. \tag{21}$$

Die FERMI-Energie für $T = 0$ wird mit ζ_0 bezeichnet:

$$\boxed{\zeta_0 = \zeta(0)} \tag{22a}$$

Sie heißt **Fermi-Kante.**

Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ hat die Verteilungsfunktion (7a) für Energien $\varepsilon > \zeta_0$ den Wert Null. Diese Zustände sind also unbesetzt. Dagegen ergibt sich im Falle $\varepsilon < \zeta_0$ für den Wert der Verteilungsfunktion $f_0 = 1$. Diese Zustände sind alle besetzt. Die FERMI-Kante trennt somit für $T = 0$ die **besetzten** von den **unbesetzten Zuständen**. Sie ist identisch mit der Grenzenergie nach (6):

$$\boxed{\zeta_0 = \varepsilon_F}. \tag{22}$$

Für die Anzahl der Elektronen ergibt sich nach (7) mit der FERMI-Energie nach (21)

$$\boxed{N_i = \frac{Z_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \zeta}{kT}} + 1}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\mathrm{d}N = \frac{4\pi g p^2 \,\mathrm{d}p}{h^3 \left(e^{\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}} + 1\right)}}. \tag{23}$$

Als Verteilungsfunktion folgt an Stelle von (7a)

$$\boxed{f_0 = \frac{1}{\varepsilon^{\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}} + 1}}. \tag{24}$$

Effektive Masse

Für Elektronen, die sich frei durch den Kristall bewegen können, wird eine effektive Masse eingeführt. Sie charakterisiert die Trägheit der Elektronen im betreffenden Material, die zwar einem periodischen Kristallfeld mit dem Potential U unterliegen, dabei aber eine so große Energie W besitzen, daß sie sich wie freie Teilchen im Vakuum bewegen. Auf Grund dessen läßt man das periodische Kristallpotential völlig außer acht, rechnet also mit $U = 0$, nimmt dafür aber eine gegenüber der Elektronenmasse $m_e = 9{,}11 \cdot 10^{-31}$ kg veränderte Teilchenmasse m an.
Bezeichnet $\boldsymbol{v}$ die Elektronengeschwindigkeit, $\boldsymbol{F}$ die äußere Kraft, U das Potential, so wird die Bewegung der Elektronen nach dem zweiten NEWTONschen Axiom durch

$$m_e \frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \boldsymbol{F} - \operatorname{grad} U \tag{25}$$

bestimmt. Nach dem Konzept der effektiven Masse m sieht man davon ab, das real vorhandene Kristallpotential einzuführen, und behandelt die Kristallelektronen wie freie Teilchen der Masse m. An Stelle von (22) schreibt man also

$$m \frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \boldsymbol{F}. \tag{26}$$

Der Wert m der effektiven Masse hängt nicht nur vom Material, sondern auch von der Bewegungsrichtung ab. Die effektive Masse ist daher in (26) als Tensor einzuführen.
Werden die Beschleunigungen nach (25) und (26) gleichgesetzt, so erhält man in erster Näherung den Mittelwert

$$m = \frac{m_e}{1 - \frac{1}{\bar{F}} \operatorname{grad} \bar{U}}, \tag{27}$$

der durch Integration über sämtliche Richtungen abgeleitet werden kann. Das Verhältnis zwischen der Elektronenmasse m_e und der effektiven Masse m heißt Freiheitszahl f:

$$f = \frac{m_e}{m}. \tag{28}$$

Tabelle 3.3.2 enthält die Freiheitszahlen für einige Metalle. Werden die Elektronen im Metall als freie Teilchen behandelt, so ist bei der Berechnung ihrer Zustandsgrößen, z. B. ihrer FERMI-Kante, mit der effektiven Masse m zu rechnen.

Beispiel 3.3.1. Fermi-Kante der Elektronen in Kupfer

Kupfer hat nach Tabelle 2.2.2 die Dichte $d = 8{,}93$ g cm^{-3}. Seine relative Atommasse ist $A_r = 63{,}55$. Für die Konzentration der Kupferatome ergibt sich $N_{Cu} = 8{,}5 \cdot 10^{28}$ m^{-3}. Die Freiheitszahl für Kupfer ist nach Tabelle 3.3.2 $f = 0{,}67$. Nimmt man an, daß je Atom ein freies

Elektron geliefert wird, so folgt für die FERMI-Kante in Kupfer nach (6)

$$\varepsilon_F = \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 0{,}67}{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{3 \cdot 8{,}5 \cdot 10^{28}}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 2}\right)^{2/3} \frac{1}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \text{ eV} = 4{,}7 \text{ eV}.$$

Die effektive Masse ist einzusetzen, wenn die freien Elektronen im Metall als Elektronengas behandelt werden und die molare Wärmekapazität dieses Gases bestimmt wird. Aus der Messung des Anteils der freien Elektronen im Metall an der molaren Wärmekapazität des Festkörpers läßt sich daher die effektive Masse experimentell bestimmen (vgl. 3.3.4. und 3.3.5.).



Probleme

3.3.1. Konzentration und Beweglichkeit freier Elektronen im Metall — Hall-Effekt und Ohmsches Gesetz

Durch eine Kupferplatte fließt ein elektrischer Strom der Dichte $j = 5$ A mm^{-2}. Um die Driftgeschwindigkeit v der Elektronen sowie die Konzentration freier Ladungsträger zu messen, wird senkrecht zur Stromrichtung und zur Kupferplatte ein magnetisches Feld mit der Flußdichte $B = 1{,}0$ Vs m^{-2} angelegt (vgl. Bild 3.3.4). Zwischen den Endflächen der 50 mm breiten Platte stellt man dabei eine HALL-Spannung von $U_H = 12{,}4$ µV fest. Sie ist so orientiert, daß $\boldsymbol{B}, \boldsymbol{j}$ und die HALL-Feldstärke $\boldsymbol{E}_H$ in dieser Reihenfolge ein Linkssystem bilden.

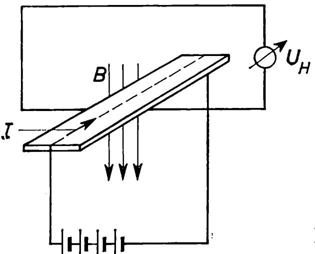


Bild 3.3.4. HALL-Effekt

Bestimmen Sie die Beweglichkeit μ der freien Elektronen in Kupfer, ihre Konzentration N und die Driftgeschwindigkeit v infolge des angelegten Feldes. Wie groß ist im Mittel die Stoßzeit, die Zeit τ zwischen zwei Stößen eines Elektrons? Der spezifischen Leitwert für Kupfer beträgt $\sigma = 64{,}5 \cdot 10^6\ \Omega$ m^{-1}. Die effektive Masse m ist gemäß $\frac{m_e}{m} = 0{,}67$ gegeben.

Lösung:

Die freien Elektronen verhalten sich innerhalb des Metalles als Elektronengas. Unter dem Einfluß des äußeren Feldes $\boldsymbol{E}$ erhält das einzelne Elektron mit der Ladung $-e$ die Beschleunigung

$$\ddot{\boldsymbol{r}} = -\frac{e\boldsymbol{E}}{m}. \tag{1}$$

Auf Grund dessen driften die Elektronen entgegen der Feldrichtung, erzeugen also einen elektrischen Strom in Feldrichtung. Beim Zusammenstoß mit einem Gitterbaustein verliert das Elektron die aufgenommene Driftenergie vollständig an das Gitter. In der Zeit τ zwischen zwei Zusammenstößen wächst somit die Driftgeschwindigkeit von Null auf $2\boldsymbol{v}$, wenn $\boldsymbol{v}$ den Mittelwert der Driftgeschwindigkeit angibt:

$$\boldsymbol{v} = -\frac{1}{2}\frac{\tau e \boldsymbol{E}}{m}. \tag{2}$$

Die driftenden Elektronen führen zu einem elektrischen Strom der Dichte

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_\mathrm{e} = -Ne\boldsymbol{v}. \tag{3}$$

Wir setzen hierin $\boldsymbol{v}$ nach (2) ein und erhalten

$$\boldsymbol{j} = \frac{1}{2}\frac{Ne^2\tau}{m}\boldsymbol{E} \tag{3a}$$

wobei N die Anzahl der Elektronen je Kubikmeter angibt. N hat also die Einheit m^{-3}. Der Vergleich mit dem **Ohmschen Gesetz**

$$\boldsymbol{j} = \sigma\boldsymbol{E} \tag{4}$$

ergibt für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{1}{2}\frac{Ne^2\tau}{m}. \tag{5}$$

Das Verhältnis zwischen der Driftgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ der Elektronen und der elektrischen Feldstärke $\boldsymbol{E}$ ist eine Materialkonstante. Es definiert die Beweglichkeit der Elektronen im Metall:

$$\boxed{v = bE \quad \text{bzw.} \quad b = \frac{v}{E}}. \tag{6}$$

b hat die Einheit $\mathrm{m/(s\ V\ m^{-1})}$ bzw. $\mathrm{m^2\ s^{-1}\ V^{-1}}$.
Wie aus dem Vergleich mit (2) folgt, ist die Beweglichkeit b der Stoßzeit τ proportional:

$$b = \frac{1}{2}\frac{e}{m}\tau. \tag{7}$$

An Stelle von (5) kann man daher auch

$$\sigma = Neb \tag{5a}$$

schreiben.
Die Kenntnis der Leitfähigkeit σ eines Stoffes liefert nur das Produkt aus der Elektronenkonzentration N und der Beweglichkeit b, nicht jedoch die Größen selbst. Um diese einzeln bestimmen zu können, nutzt man den **Hall-Effekt** aus.
Auf eine bewegte Ladung q wirkt die Kraft

$$\boldsymbol{F} = q(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}). \tag{8}$$

Im vorliegenden Fall ist $q = -e$ zu setzen.

Durch das elektrische Feld werden die Teilchen in oder entgegen der Feldrichtung beschleunigt, durch das magnetische Feld senkrecht zur Stromrichtung abgelenkt. Sie konzentrieren sich daher auf einer Seite der Platte, wodurch ein Gegenfeld, das HALL-Feld $\boldsymbol{E}_\mathrm{H}$, erzeugt wird. Nach (8) wird die LORENTZ-Kraft durch das HALL-Feld

$$\boldsymbol{E}_\mathrm{H} = \boldsymbol{B} \times \boldsymbol{v} \tag{9}$$

ausgeglichen. Löst man (3) nach $\boldsymbol{v}$ auf und setzt den erhaltenen Wert in (9) ein, so ergibt sich

$$\boldsymbol{E}_\mathrm{H} = R\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{j}. \tag{10}$$

Der Proportionalitätsfaktor R heißt **Hall-Konstante.** Er ist für reine Elektronenleitung gleich

$$R = -\frac{1}{Ne}. \tag{11}$$

Das negative Vorzeichen zeigt, daß bei Elektronenleitung $\boldsymbol{B}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{E}_\mathrm{H}$ in der Reihenfolge $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, -\boldsymbol{k}$ aufeinanderfolgen, also ein Linkssystem bilden. Stehen $\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{v}$ senkrecht zueinander, so erhält man bei Verwendung von Gleichung (3)

$$E_\mathrm{H} = \frac{b}{\sigma} jB. \tag{12}$$

Die Messung der HALL-Spannung liefert daher bei Kenntnis der Größen B, j und σ die Elektronenbeweglichkeit b, aus der gemäß (7) die Stoßzeit τ bestimmt werden kann.
Mit den vorgegebenen Werten folgt aus (12), wenn man nach b auflöst:

$$b = \frac{12{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 64{,}5 \cdot 10^{6}}{50 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{6} \cdot 1{,}0}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}\,V^{-1}} = 3{,}20 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}\,V^{-1}}.$$

Die Driftgeschwindigkeit beträgt nach (6)

$$v = bE = b\frac{j}{\sigma} = 3{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{6} \cdot 1{,}55 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m\,s^{-1}} = 0{,}248\ \mathrm{mm\,s^{-1}}.$$

Aus (7) ergibt sich durch Auflösen nach τ

$$\tau = \frac{2 \cdot 3{,}20 \cdot 10^{-3} \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}}{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 0{,}67}\ \mathrm{s} = 5{,}43 \cdot 10^{-14}\ \mathrm{s}.$$

Nur in der Stoßzeit wirkt sich der Unterschied zwischen Elektronen- und effektiver Masse aus. Aus (9) und (10) erhält man

$$N = -\frac{1}{eR} = \frac{Bj}{eE_\mathrm{H}} = \frac{1{,}0 \cdot 5 \cdot 10^{6} \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 12{,}4 \cdot 10^{-6}}\ \mathrm{m^{-3}} = 1{,}26 \cdot 10^{29}\ \mathrm{m^{-3}}.$$

Nach Tab. 2.2.2 ist $N_\mathrm{Cu} = 8{,}46 \cdot 10^{28}\ \mathrm{m^{-3}}$. Die Abweichung ist einmal darauf zurückzuführen, daß außer den Elektronen noch andere Ladungsträger beteiligt sind. Außerdem stellt die Annahme, daß auf jedes Metallatom ein freies Elektron im Metall entfällt, nur eine Näherung dar.

3.3.2. Positive und negative Ladungen bei der Stromleitung

Wismut besitzt als Folge seines Kristallaufbaus anisotrope Eigenschaften. Der elektrische Widerstand hängt von der Stromrichtung, der HALL-Effekt von der Richtung des Magnetfeldes ab. Mit einem Strom der Dichte $j = 1{,}0\ \mathrm{A\ mm^{-2}}$ und einem senkrecht dazu gerichteten Magnetfeld der Flußdichte $B = 1{,}0\ \mathrm{Vs\ m^{-2}}$ wird, wenn $\boldsymbol{B}$ parallel, $\boldsymbol{j}$ orthogonal zur c-Achse gerichtet ist, die HALL-Feldstärke $E_{\mathrm{H}} = 1{,}35\ \mathrm{V\ m^{-1}}$ gemessen. Sie ist derart orientiert, daß $\boldsymbol{B}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{E}_{\mathrm{H}}$ ein Linkssystem bilden. Der spezifische elektrische Widerstand beträgt $\dfrac{1}{\sigma} = 1{,}02\ \Omega\mathrm{m}$. Wenn $\boldsymbol{j}$ parallel, $\boldsymbol{B}$ orthogonal zur c-Achse gerichtet ist, wird dagegen $E_{\mathrm{H}} = 0{,}045\ \mathrm{V\ m^{-1}}$, $\dfrac{1}{\sigma} = 1{,}30\ \Omega\mathrm{m}$ gemessen. Hierbei ist die HALL-Feldstärke $\boldsymbol{E}_{\mathrm{H}}$ so gerichtet, daß $\boldsymbol{B}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{E}_{\mathrm{H}}$ ein Rechtssystem bilden. Leiten Sie die Verknüpfung der HALL-Konstanten mit der Konzentration der Ladungsträger her und deuten Sie die Meßergebnisse.

Lösung:

Die unterschiedlichen Richtungen der HALL-Feldstärke weisen nach (3.3.1/11) darauf hin, daß verschiedene Sorten von Ladungsträgern am elektrischen Strom beteiligt sind. Wir gehen davon aus, daß neben dem Elektronenstrom $\boldsymbol{j}_{\mathrm{e}}$ ein Strom $\boldsymbol{j}_{\mathrm{p}}$ positiver Ladungen fließt. Beide Ströme summieren sich zum resultierenden Strom

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_{\mathrm{e}} + \boldsymbol{j}_{\mathrm{p}} \tag{1}$$

mit

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{e}} = -N_{\mathrm{e}} e \boldsymbol{v}_{\mathrm{e}}, \qquad \boldsymbol{j}_{\mathrm{p}} = N_{\mathrm{p}} Z e \boldsymbol{v}_{\mathrm{p}}. \tag{2}$$

N_{e} und N_{p} geben die Konzentration, $\boldsymbol{v}_{\mathrm{e}}$ und $\boldsymbol{v}_{\mathrm{p}}$ die Driftgeschwindigkeit der positiven und negativen Ladungsträger an (vgl. Bild 3.3.5). Ze kennzeichnet die positive Ladung eines Ladungsträgers. $\boldsymbol{j}_{\mathrm{e}}$ und $\boldsymbol{j}_{\mathrm{p}}$ sind gleich gerichtet.

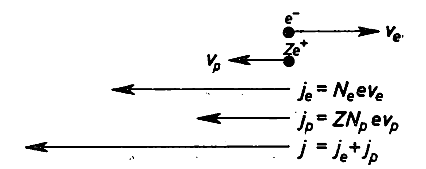


Bild 3.3.5. Driftgeschwindigkeiten und elektrischer Strom bei verschiedenen Ladungsträgern

Die Beweglichkeit definiert man gemäß

$$v_{\mathrm{e}} = b_{\mathrm{e}} E \quad \text{bzw.} \quad v_{\mathrm{p}} = b_{\mathrm{p}} E. \tag{3}$$

Wird (3) in (2), (2) in (1) eingesetzt, so ergibt sich

$$\boldsymbol{j} = (N_{\mathrm{e}} e b_{\mathrm{e}} + N_{\mathrm{p}} Z e b_{\mathrm{p}}) \boldsymbol{E}. \tag{4}$$

Der Vergleich mit dem OHMschen Gesetz liefert für die elektrische Leitfähigkeit im Falle zweier verschiedener Sorten von Ladungsträgern

$$\sigma = N_{\mathrm{e}} e b_{\mathrm{e}} + N_{\mathrm{p}} Z e b_{\mathrm{p}}. \tag{5}$$

Bezogen auf 1 m³ Leitermaterial wird in einem elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ und einem gleichzeitig vorhandenen magnetischen Feld mit der Flußdichte $\boldsymbol{B}$ die Kraft

$$\boldsymbol{F}' = (-N_e e + N_p Ze)\boldsymbol{E} + (-N_e e \boldsymbol{v}_e + N_p Ze \boldsymbol{v}_p) \times \boldsymbol{B} \tag{6}$$

ausgeübt. Damit der LORENTZ-Kraft das Gleichgewicht gehalten wird, muß also die HALL-Feldstärke

$$\boldsymbol{E}_H = -\frac{(-N_e e \boldsymbol{v}_e + N_p Ze \boldsymbol{v}_p) \times \boldsymbol{B}}{-N_e e + N_p Ze} \tag{7}$$

erzeugt werden.
Die Driftgeschwindigkeiten können nach (3) durch die Beweglichkeiten der Ladungsträger ausgedrückt werden. Aus (7) folgt, wenn man (5) berücksichtigt,

$$\boldsymbol{E}_H = -\frac{\sigma}{-N_e e + N_p Ze} \boldsymbol{E} \times \boldsymbol{B} = \frac{\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{j}}{-N_e e + N_p Ze}. \tag{8}$$

Für die HALL-Konstante erhält man somit bei einem Ladungstransport durch Elektronen und positiv geladene Teilchen

$$R = \frac{1}{-N_e e + N_p Ze}. \tag{9}$$

Im Falle $R > 0$ überwiegt die transportierte positive Ladung die in der entgegengesetzten Richtung transportierte negative Ladung. Die HALL-Feldstärke $\boldsymbol{E}_H$ ist in diesem Falle nach (8) so orientiert, daß $\boldsymbol{B}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{E}_H$ in der angegebenen Reihenfolge ein Linkssystem bilden.
Überwiegt dagegen die transportierte negative Ladung, so ist nach (9) $R < 0$; $\boldsymbol{B}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{E}_H$ bilden in dieser Reihenfolge ein Rechtssystem. Der letzte Fall liegt insbesondere bei reiner Elektronenleitung vor. Für $\boldsymbol{B} \parallel \boldsymbol{c}, \boldsymbol{j} \perp \boldsymbol{c}$ erhält man aus den Meßwerten nach (5)

$$\sigma = N_e e b_e + N_p Ze b_p = \frac{1}{1{,}02}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}.$$

Nach (9) ergibt sich

$$R = \frac{1}{-N_e e + N_p Ze} = \frac{-E_H}{Bj} = -\frac{1{,}35}{1{,}0 \cdot 10^6}\ \mathrm{m}^3\,\mathrm{As}^{-1} = -1{,}35 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}^3\,\mathrm{C}^{-1}.$$

Eine Aussage, welche der transportierten Ladungen überwiegt, ist nach Gleichung (5) allein nicht möglich. Dagegen besagt Gleichung (9), der der HALL-Effekt zugrunde liegt, daß für $\boldsymbol{B} \parallel \boldsymbol{c}$, $\boldsymbol{j} \perp \boldsymbol{c}$ mehr negative als positive Ladung transportiert wird.
Im Falle $\boldsymbol{B} \perp \boldsymbol{c}, \boldsymbol{j} \parallel \boldsymbol{c}$ erhält man aus den Meßwerten nach (5)

$$\sigma = N_e e b_e + N_p Ze b_p = \frac{1}{1{,}30}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1},$$

nach (8) und (9)

$$R = \frac{1}{-N_e e + N_p Ze} = \frac{-E_H}{Bj} = \frac{0{,}045}{1{,}0 \cdot 10^6}\ \mathrm{m}^3\,\mathrm{As}^{-1} = 4{,}5 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m}^3\,\mathrm{C}^{-1}.$$

Wie aus der letzten Gleichung hervorgeht, überwiegen für $\boldsymbol{B} \parallel \boldsymbol{c}, \boldsymbol{j} \perp \boldsymbol{c}$ die positiven Ladungen. Der gegenüber dem ersten Fall veränderte Leitwert ist somit nicht nur auf die Abhängigkeit der Beweglichkeiten b_e und b_p von der Stromrichtung zurückzuführen. Beim Transport elektrischer Ladungen durch anisotrope Kristalle hängt auch die Konzentration der beteiligten Ladungsträger von der Stromrichtung ab.

3.3.3. Innere Energie freier Elektronen in einem Metall

Stellen Sie die Formel für die innere Energie der freien Elektronen in einem Metall auf. Berechnen Sie den Mittelwert der Nullpunktenergie für freie Elektronen in Kupfer am absoluten Nullpunkt.

Lösung:

Nach (3.3./7) ist die Zahl freier Elektronen mit Impulsen zwischen p und $p + \mathrm{d}p$ durch die Gleichung

$$\mathrm{d}N = \frac{4\pi g p^2 \,\mathrm{d}p}{h^3 \left(\mathrm{e}^{\alpha + \frac{p^2}{2mkT}} + 1\right)} \tag{1}$$

gegeben. Die innere Energie des Elektronengases, bezogen auf 1 m³ Kristallvolumen, ergibt sich durch Summierung über sämtliche Energiezustände:

$$\int \varepsilon \,\mathrm{d}N = \int \frac{p^2 \,\mathrm{d}N}{m}. \tag{2}$$

Wir setzen (1) in (2) ein und multiplizieren mit $V_0 = 1 \text{ m}^3$. Es folgt

$$U = \frac{4\pi g V_0}{m h^3} \int \frac{p^4}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{p^2}{2mkT}} + 1} \,\mathrm{d}p. \tag{3}$$

Durch die Multiplikation mit V_0 hat U die Maßeinheit J erhalten. Der Ausdruck (3) kann analog (3.3./11) durch die Substitution

$$t = \frac{p^2}{2mkT} \tag{4}$$

auf ein Integral der Form (3.3./13) zurückgeführt werden. Es entsteht damit die Gleichung

$$U = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g V_0 m^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{t^{3/2}}{\mathrm{e}^{\alpha + t} + 1} \,\mathrm{d}t. \tag{5}$$

Hierin ist zunächst der Parameter α zu bestimmen. Er geht nach (3.3./12) aus der Gleichung

$$N = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g (mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{t}\,\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{\alpha + t} + 1} \tag{6}$$

hervor. Setzen wir voraus, daß $\alpha = -\delta$ eine große negative Zahl ist, so daß

$$|\alpha| \gg 1 \tag{7}$$

gilt, so sind in (3.3./16) nur die ersten beiden Summanden von Bedeutung, während die Exponentialreihe völlig unberücksichtigt bleiben kann. Aus (6) folgt damit

$$N = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} g \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} (-\alpha)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + \cdots\right). \tag{8}$$

In erster Näherung vernachlässigen wir hierin auch den zweiten Summanden, schreiben also

$$-\alpha_{(1)} = \left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2mkT}. \tag{9}$$

In zweiter Näherung setzen wir

$$-\alpha_{(2)} = -\alpha_{(1)} + \Delta \tag{10}$$

in (8) ein und berücksichtigen (7). Damit ergibt sich

$$-\alpha = -\alpha_{(2)} = \left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2mkT} \left[1 - \frac{(\pi mkT)^2}{3h^4} \left(\frac{4\pi g}{3N}\right)^{4/3}\right]. \tag{11}$$

Berechnet man nach (9) bzw. (11) die FERMI-Energie $\zeta = -\alpha kT$ gemäß (3.3./21), so erkennt man, daß diese für $T \to 0$ mit der Grenzenergie ε_F bzw. der FERMI-Kante ζ_0 übereinstimmt. Für die FERMI-Energie ζ in Abhängigkeit von der Temperatur folgt aus (11)

$$\boxed{\zeta(T) = \zeta_0 \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2T^2}{\zeta_0^2}\right)}. \tag{12}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir

$$-\alpha_{(1)} = \left(\frac{3 \cdot 8{,}5 \cdot 10^{28}}{4\pi \cdot 2}\right)^{2/3} \cdot \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 0{,}67}{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 183,$$

während der zweite Summand in der eckigen Klammer nur einen Wert in der Größenordnung 10^{-4} hat. Wir können also mit $\alpha = \alpha_{(1)}$ rechnen. Die Auswertung des Integrals (5) zur Bestimmung der inneren Energie erfolgt in gleicher Weise nach (3.3./16) wie die Auswertung des Integrals (6). Mit dem Näherungswert (9) für den Parameter α folgt

$$U = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3} NV_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{3} \left(\frac{4\pi g}{3N}\right)^{4/3} \frac{m^2k^2T^2}{h^4}\right]. \tag{13}$$

Für die Nullpunktenergie des Gases freier Elektronen im Metall ergibt sich somit

$$U_0 = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3} NV_0, \tag{14}$$

bezogen auf ein einzelnes Teilchen

$$\bar{\varepsilon}_0 = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3} = \frac{3h^2f}{10m_e} \left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3}. \tag{15}$$

Verglichen mit dem Maximalwert ε_F nach Beispiel 3.3.1 erhalten wir

$$\boxed{\bar{\varepsilon}_0 = \frac{3}{5} \varepsilon_F}. \tag{16}$$

Im Mittel kommt also entsprechend der Rechnung in Beispiel 3.3.1 auf jedes Elektron in Kupfer die Nullpunktenergie

$$\bar{\varepsilon}_0 = \frac{3}{5} \cdot 4{,}7 \text{ eV} = 2{,}8 \text{ eV}.$$

3.3.4. Spezifische Wärmekapazität des Elektronengases

Berechnen Sie die Innere Energie U der Elektronen in Kupfer für $T = 300$ K, bezogen auf das einzelne Elektron. Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit der Nullpunktenergie. Wie groß ist die spezifische Wärmekapazität der Elektronen und welchen Beitrag leisten sie zur spezifischen Wärmekapazität des Festkörpers? Die relative Atommasse des Kupfers ist 63,55.

Lösung:

Wir stützen uns auf die Ableitung der Inneren Energie nach 3.3.3. und verwenden (3.3.3./13). Für die mittlere Energie des einzelnen Teilchens können wir

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3}\left[1 + \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g}{3N}\right)^{4/3}\frac{m^2k^2T^2}{h^4}\right] \tag{1}$$

schreiben. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse in 3.3.3. erhalten wir

$$\bar{\varepsilon}(T) = \bar{\varepsilon}_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g}{3N}\right)^{4/3}\frac{m^2k^2T^2}{h^4}\right]. \tag{2}$$

Die spezifische Wärmekapazität fester Körper wird im allgemeinen auf ein Kilogramm Metall bezogen und mit c bezeichnet. Wir legen demzufolge unserer Rechnung 1 kg Trägersubstanz, d. h. 1 kg Metall, zu Grunde. Dadurch wird die Konzentration N der Elektronen nicht geändert. $\bar{\varepsilon}$ ist mit

$$N_1 = \frac{1}{m_{\text{Me}}} = \frac{N_A}{M_{\text{Me}}} = \frac{N}{d} \tag{3}$$

zu multiplizieren, wenn

$$U_1 = N_1\bar{\varepsilon} \tag{4}$$

die Innere Energie, bezogen auf 1 kg Metall, angeben soll. Dabei bedeutet m_{Me} die Masse eines Metallatoms, M_{Me} die Molmasse des Metalles in kg kmol^{-1}, d die Dichte. U_1 hat die Einheit J kg^{-1}.
Für die spezifische Wärmekapazität der Elektronen, bezogen auf 1 kg Metall, folgt

$$c_e = \frac{\pi^2k^2m}{h^2}\left(\frac{4\pi g}{3N}\right)^{2/3}\frac{N_A}{M_{\text{Me}}}\,T. \tag{5}$$

Bei der numerischen Rechnung verwenden wir die Ergebnisse nach 3.3.3. Aus (2) ergibt sich

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}(T) &= 2{,}8\left[1 + \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi\cdot 2}{3\cdot 8{,}5\cdot 10^{22}}\right)^{4/3}\frac{(9{,}11\cdot 10^{-31}\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}T)^2}{0{,}67^2(6{,}63\cdot 10^{-34})^4}\right]\text{eV}\\ &= 2{,}8\,(1 + 1{,}37\cdot 10^{-9}T^2)\text{ eV}.\end{aligned}$$

Für $T = 300$ K folgt

$$\bar{\varepsilon}(T) = 2{,}8(1 + 1{,}24\cdot 10^{-4})\text{ eV}.$$

Mit zunehmender Temperatur verändert sich hiernach die Elektronenenergie bei Zimmertemperatur im Mittel nur um Bruchteile eines Elektronenvolts. Die Nullpunktenergie bestimmt über einen sehr großen Temperaturbereich die Innere Energie der Elektronen. Mit ansteigender Temperatur wächst $\bar{\varepsilon}$ nicht proportional kT. Vielmehr steigt die Elektronenenergie zunächst nur sehr wenig an. Erst bei hohen Temperaturen wirkt sich der Anstieg proportional T^2 aus. Infolge-

dessen ist der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärmekapazität des Festkörpers nur gering. Nach (5) erhalten wir für $T = 300$ K

$$c_e = \frac{\pi^2(1{,}38 \cdot 10^{-23})^2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}}{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 0{,}67} \left(\frac{4\pi \cdot 2}{3 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{28}}\right)^{2/3} \frac{6{,}63 \cdot 10^{26} \cdot 300}{63{,}55} 2{,}39 \cdot 10^{-4} \text{ kcal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 8{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ kcal kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 3{,}52 \cdot 10^{-3} \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Nach Tabelle 2.2.2 hat Kupfer bei Zimmertemperatur die spezifische Wärmekapazität $c = 0{,}092$ kcal kg^{-1} K^{-1} $= 0{,}385$ J kg^{-1} K^{-1}. Man erhält daher für den Beitrag der Elektronen nur den Anteil

$$\frac{c_e}{c} = \frac{8{,}4 \cdot 10^{-4}}{0{,}092} = 0{,}0091,$$

d. h. weniger als ein Prozent.

3.3.5. Effektive Masse

Für die freien Elektronen in Natrium wird bei der Verflüssigungstemperatur des Heliums $T = 4{,}2$ K als Anteil der Elektronen an der molaren Wärmekapazität $c_e = 6{,}73 \cdot 10^{-4}$ kcal kmol^{-1} K^{-1} gemessen. Bestimmen Sie daraus die reduzierte Masse der Natriumelektronen und die Freiheitszahl

$$f = \frac{m_e}{m}, \tag{1}$$

das Verhältnis aus Elektronenruhmasse und effektiver Masse.

Lösung:

Nach 2.2.3. und 3.3.4. setzt sich die molare Wärmekapazität der Metalle aus einem von den Gitterschwingungen bzw. Phononen verursachten Anteil αT^3 und einem auf die freien Elektronen im Metall zurückzuführenden Anteil γT zusammen:

$$C = \alpha T^3 + \gamma T. \tag{2}$$

Der durch Gitterschwingungen bewirkte Anteil wächst mit zunehmender Temperatur stärker als der von den Elektronen stammende. Daher ist es zweckmäßig, die molare Wärmekapazität der Elektronen bei sehr tiefen Temperaturen zu messen.

Bei der Ableitung der molaren Wärmekapazität nach 3.3.4. werden die Elektronen als freie Teilchen ohne Potential behandelt. Daher hat man an Stelle der Elektronenmasse die effektive Masse zu setzen. Durch Auflösen der Gleichung (3.3.4./5) nach m ergibt sich

$$m = \frac{h^2 C_e}{\pi^2 k^2 N_A T} \left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3}. \tag{3}$$

Berücksichtigt man die Umrechnung von kcal in J, so folgt mit den vorgegebenen Zahlen (vgl. Tab. 2.2.2)

$$m = \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 6{,}73 \cdot 10^{-4} \cdot 4{,}19 \cdot 10^3}{3{,}14^2 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23})^2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 4{,}2} \left(\frac{3 \cdot 2{,}54 \cdot 10^{28}}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 2}\right)^{2/3} \text{kg}$$

$$= 5{,}46 \cdot 10^{-31} \text{ kg}.$$

Für die Freiheitszahl f erhalten wir

$$f = \frac{m_e}{m} = \frac{9{,}11 \cdot 10^{-31}}{5{,}46 \cdot 10^{-31}} = 1{,}67.$$



Aufgaben

A 3.3.1. Der elektrische Widerstand hat nach der DRUDE-SOMMERFELDschen Theorie seine Ursache in Zusammenstößen der Elektronen mit dem Gitter. Leiten Sie nach diesem Modell die Formel für die Stromwärme (JOULEsche Wärme) ab.

A 3.3.2. Berechnen Sie die Stoßzeit der Elektronen in Silber ($\sigma = 67{,}1 \cdot 10^6\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$, $R = -0{,}864 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}^3\,\mathrm{As}^{-1}$).

A 3.3.3. Wie groß ist die maximale Geschwindigkeit, die auf Grund der FERMI-DIRAC-Verteilung ein Elektron am absoluten Nullpunkt in Kupfer besitzen kann ($N = 8{,}5 \times 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}$, $f = 0{,}67$)?

A 3.3.4. Berechnen Sie die Grenzenergie der Elektronen in Silber, wenn angenommen wird, daß jedes Silberatom ein freies Elektron liefert (Werte nach Tab. 2.2.2, $f = 1{,}0$).

A 3.3.5. Geben Sie die Anzahl der freien Elektronen in Silber an, wenn vorausgesetzt wird, 1) daß jedes Atom ein freies Elektron abgibt, 2) daß nur Elektronen am Ladungstransport beteiligt sind (Werte nach Tab. 3.3.3 und Tab. 2.2.2).

A 3.3.6. Geben Sie auf Grund der Daten in der vorangegangenen Aufgabe die Beweglichkeit der freien Elektronen in Silber an. Die elektrische Leitfähigkeit des Silbers ist $\sigma = 67{,}1 \cdot 10^6\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$.

A 3.3.7. Wie groß ist die mittlere Energie der freien Elektronen in Silber am absoluten Nullpunkt?

A 3.3.8. Welche HALL-Feldstärke und welche HALL-Spannung werden in einem elektrischen Leiter aus Aluminium erzeugt, wenn seine Breite 15 cm und seine Dicke 4 mm beträgt, ein Strom von 200 A fließt und ein Magnetfeld der Flußdichte $B = 1{,}5\,\mathrm{Vs\,m}^{-2}$ unter dem Winkel 45° gegen die Strombahn gerichtet ist? (Werte nach Tab. 3.3.3).

A 3.3.9. Berechnen Sie den Mittelwert der kinetischen Energie eines Elektrons in Silber bei der Schmelztemperatur $T = 960\,°\mathrm{C}$ unter der Voraussetzung, daß jedes Atom ein freies Elektron liefert.

A 3.3.10. Stellen Sie die Formel für die Entropie und die Freie Energie der Elektronen in einem Metall auf und leiten Sie daraus den Druck des Elektronengases her. Wie groß ist dieser in Silber für den absoluten Nullpunkt und für den Schmelzpunkt?

A 3.3.11. Berechnen Sie den LAGRANGEschen Multiplikator α und das FERMI-Potential ζ für Elektronen in Silber bei der Schmelztemperatur 960 °C.

A 3.3.12. Welchen Anteil haben die Elektronen an der spezifischen Wärmekapazität in Silber bei Zimmertemperatur $T = 300\,\mathrm{K}$? (Werte nach Tab. 2.2.2)

A 3.3.13. Für sehr hohe Temperaturen $T > T_0$ geht die FERMI-DIRAC-Statistik in die BOLTZMANN-Statistik über. T_0 heißt **Entartungstemperatur.** Stellen Sie auf Grund der FERMI-DIRAC-Statistik eine Formel für die Entartungstemperatur auf.

A 3.3.14. Bestimmen Sie die Entartungstemperatur für Kupfer. Werte sind Tab. 3.3.2 und Tab. 2.2.2 zu entnehmen.

A 3.3.15. Bestimmen Sie die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen in Kupfer für den absoluten Nullpunkt ($\varepsilon_F = 4{,}7\,\mathrm{eV}$, $f = 0{,}67$).

A 3.3.16. Welche mittlere freie Weglänge haben die quasifreien Elektronen in Kupfer für $T = 0$ ($\tau = 5{,}4 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{s}$)?

A 3.3.17. Welche mittlere Energie nimmt im elektrischen Feld $E = 1\,\mathrm{V\,m}^{-1}$ ein Kupferelektron zwischen zwei Stößen auf?

A 3.3.18. Wie groß ist unter Berücksichtigung der effektiven Masse die molare Wärmekapazität der Elektronen in Kupfer bei 4,2 K? (Werte nach Tab. 2.2.1 und Tab. 2.2.2)

A 3.3.19. Für Blei rechnet man mit vier freien Elektronen je Atom. Die molare Wärmekapazität der Elektronen bei 4,2 K ist $4{,}58 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{kcal\,mol}^{-1}\,\mathrm{K}^{-1}$. Welche Größe ergibt sich daraus für die effektive Masse, wie groß ist die Freiheitszahl? (Werte nach Tab. 2.2.2)

4. Grundlagen der Quantentheorie fester Körper

4.1. Bändertheorie

E Einführung

Eineleektronennäherung

Die klassische Theorie fester Körper versagt bei der quantitativen Erklärung grundlegender elektrischer und optischer Eigenschaften. Das betrifft insbesondere die elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften von Metallen, Isolatoren und Halbleitern sowie optische Effekte, denen Quantenprozesse zu Grunde liegen. Dazu gehören der äußere und der innere Photoeffekt sowie die Lumineszenz.
Die theoretische Behandlung kann im allgemeinen derart erfolgen, daß nur das Verhalten eines einzelnen Elektrons betrachtet wird. Diese Einelektronennäherung bildet eine wesentliche Grundlage der Festkörperphysik.
Durch die räumlich-periodische Anordnung der Kristallbausteine verändert sich das Potential räumlich periodisch. Es ist als dreidimensionale Funktion gegeben, die durch eine Periodizitätseigenschaft der Form

$$\boxed{U(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})} \qquad (1)$$

gekennzeichnet ist. Darin bezeichnet $\boldsymbol{r}$ den Ortsvektor, während die Periode gemäß

$$\boldsymbol{R} = \sum_{i=1}^{3} n_i \boldsymbol{a}_i \qquad (n_i \text{ ganze Zahlen}) \qquad (1.1./1)$$

festgelegt wird.

Schrödinger-Gleichung, Bloch-Wellen

Die in der klassischen Physik eingeführten Zustandsgrößen eines Teilchens, z. B. der Impuls $\boldsymbol{p}$, die Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$, die Beschleunigung $\boldsymbol{a}$, ergeben sich quantenmechanisch als Mittelwerte aus Verteilungsgesetzen, die durch die Wellenfunktion ψ bestimmt werden. Bei freien Teilchen, die keinen Kräften unterliegen, wird ψ

durch eine ebene Welle repräsentiert (DE-BROGLIEsche Welle, vgl. [2] 6.2.). Allgemein folgt ψ für gebundene Teilchen aus der **Schrödinger-Gleichung**

$$\boxed{\mathbf{H}\psi = W\psi}. \tag{2}$$

Darin kennzeichnet $\mathbf{H}$ den HAMILTON-Operator der Gesamtenergie, W die Gesamtenergie.

Setzt sich die Gesamtenergie aus der kinetischen Energie $W_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m}$ und der potentiellen Energie $U = U(r)$ zusammen, so lautet der HAMILTON-Operator der Gesamtenergie

$$\mathbf{H} = \frac{(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + U(\boldsymbol{r}). \tag{2a}$$

Durch Einsetzen in (2) ergibt sich die SCHRÖDINGER-Gleichung in der Form

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi + U(\boldsymbol{r})\,\psi = W\psi}. \tag{3}$$

Wegen

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\boldsymbol{r}} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})}\,\frac{\mathrm{d}(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})}{\mathrm{d}\boldsymbol{r}} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})} \tag{4}$$

und auf Grund der Eigenschaften der Potentialfunktion $U(\boldsymbol{r})$ nach (1) ist der HAMILTON-Operator $\mathbf{H}$ bei Festkörperproblemen gegen eine Translation um den Vektor $\boldsymbol{R}$ invariant.

Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung wird in der Form

$$\boxed{\psi(\boldsymbol{r}) = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(\boldsymbol{r})} \tag{5}$$

geschrieben. Der Faktor $\varphi(\boldsymbol{r})$ ist durch die **Periodizitätsbedingung**

$$\boxed{\varphi(\boldsymbol{r}) = \varphi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})} \tag{5a}$$

gekennzeichnet. Eine Funktion $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(\boldsymbol{r})$ mit der Eigenschaft (5a) für $\varphi(r)$ heißt eine **Bloch-Welle.** A bedeutet eine Normierungskonstante, über die zweckmäßig verfügt werden kann. Im folgenden wird zunächst $A = 1$ angenommen.

$\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ wird als **Ausbreitungsvektor** der BLOCH-Welle bezeichnet. Er ist vom Wellenzahlvektor $\boldsymbol{k}$ freier Teilchen zu unterscheiden. Der Ausbreitungsvektor muß reell sein, da $\psi(\boldsymbol{r})$ sonst in einer bestimmten Richtung über alle Grenzen wachsen würde.

Durch die Lösung in Form der BLOCH-Wellen (5) wird gewährleistet, daß mit $\psi(\boldsymbol{r})$ auch $\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})$ eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung darstellt und zum gleichen Eigenwert

$$W = W_n \tag{6}$$

gehört. $\psi(\boldsymbol{r})$ und $\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})$ unterscheiden sich nach (5) und (5a) lediglich um einen

konstanten Faktor:

$$\psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})}\varphi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}\cdot\boldsymbol{R}}\psi(\boldsymbol{r}). \tag{7}$$

Da $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ eine reelle Größe darstellt, ist der absolute Betrag des Faktors, um den sich $\psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})$ und $\psi(\boldsymbol{r})$ unterscheiden, gleich eins:

$$\left|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}\cdot\boldsymbol{R}}\right| = 1. \tag{8}$$

Äquivalente Punkte eines Kristalls, die sich um einen Translationsvektor $\boldsymbol{R}$ gemäß (1.1./1) unterscheiden, sind nach (5) durch gleiche Wahrscheinlichkeitsdichten

$$\psi(\boldsymbol{r})\,\psi^*(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})\,\psi^*(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) \tag{9}$$

gekennzeichnet. Das Elektron befindet sich daher nach dem zu Grunde gelegten Modell in äquivalenten Punkten mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Es läßt sich nicht lokalisieren, sondern ist als Folge der Periodizität des Potentials über den gesamten Kristall verteilt.

Mehrdeutigkeit des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$

Der Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ einer Bloch-Welle ist nur bis auf den Vektor

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_{m_1m_2m_3}$$

eines reziproken Gitterpunktes bestimmt. Zwei Vektoren $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ und $\boldsymbol{k}_\mathrm{A} + \boldsymbol{b}$ des reziproken Gitters heißen äquivalent, wenn $\boldsymbol{b}$ einen Gitterpunkt $\boldsymbol{b}_{m_1m_2m_3}$ des reziproken Gitters bezeichnet.

Wird in der Bloch-Welle (5) bzw. (7) $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ durch $\boldsymbol{k}_\mathrm{A} + \boldsymbol{b}$ ersetzt, so erhält man für $\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_{m_1m_2m_3}$

$$\psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}+\boldsymbol{b})\cdot\boldsymbol{R}}\,\psi(\boldsymbol{r}). \tag{7a}$$

Das Skalarprodukt $\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{b}$ ergibt auf Grund der Definition (1.1./1) des Translationsvektors $\boldsymbol{R}$ und der Definition (1.1./6) bzw. (1.1./7) des reziproken Gitters

$$\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{b} = \sum_{i=1}^{3} n_i\boldsymbol{a}_i \cdot \sum_{j=1}^{3} m_j\boldsymbol{b}_j = (n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3) \cdot 2\pi,$$

so daß aus (7) für $\boldsymbol{k}_\mathrm{A} \to \boldsymbol{k}_\mathrm{A} + \boldsymbol{b}$ folgt

$$\psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}\cdot\boldsymbol{R}}\psi(\boldsymbol{r}).$$

Um den Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ eindeutig zu definieren, wird die Betrachtung auf einen Bereich nichtäquivalenter Punkte des reziproken Gitters beschränkt. Ein derart festgelegter Vektor $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ heißt **reduzierter Ausbreitungsvektor,** im Gegensatz zum freien Ausbreitungsvektor, der sämtliche Punkte des reziproken Gitters durchläuft.

Wigner-Seitz-Zelle, Brillouin-Zone, reduzierter Bereich

Die Definition der Elementarzellen nach 1.1. ist weder für den direkten noch für den reziproken Raum eindeutig. Durch die Festlegung, daß die Elementarzelle eine Gesamtheit nichtäquivalenter Punkte enthält, wird nur ihr Volumen Ω_0 bzw. Ω_0', nicht jedoch ihre Begrenzung bestimmt.

Zur einfachen Begrenzung des reduzierten Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_A$ auf einen Bereich nichtäquivalenter Punkte definiert man den **reduzierten Bereich**. Er wird im reziproken Raum durch ein Parallelepiped repräsentiert, dessen Ecken durch $\pm \boldsymbol{b}_j/2$ gegeben sind. Die linke, die untere und die vordere Begrenzungsfläche sind ausgeschlossen. Der reduzierte Bereich ist also durch

$$-\pi < \boldsymbol{k}_A \cdot \boldsymbol{a}_i \leqq \pi \tag{10}$$

festgelegt.

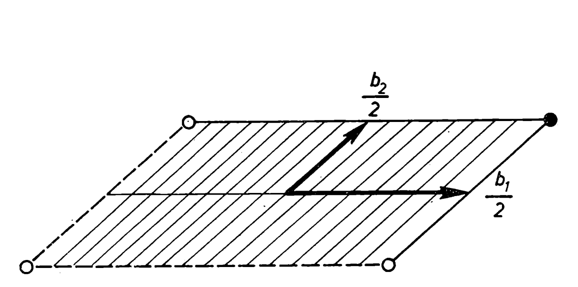


Bild 4.1.1. Reduzierter Bereich eines zweidimensionalen Gitters.
○ ausgeschlossener Punkt, ----- ausgeschlossene Strecke, ● zugehöriger Punkt, —— zugehörige Strecke

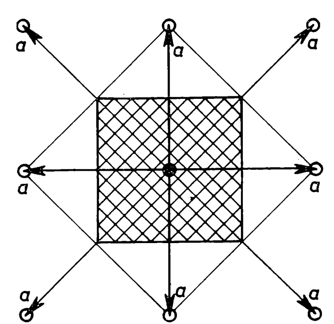


Bild 4.1.2. Konstruktion der WIGNER-SEITZ-Zelle für ein quadratisches Gitter

Bild 4.1.1 zeigt den reduzierten Bereich für ein zweidimensionales Gitter.
Der direkte Raum, d. h. der Kristall, wird in WIGNER-SEITZ-Zellen (W-S-Zellen), der reziproke Raum in BRILLOUIN-Zonen unterteilt.
Eine **Wigner-Seitz-Zelle** (vgl. Bild 4.1.2) enthält alle Punkte, die einem betrachteten Gitterpunkt des Kristallgitters näher sind als jedem anderen Gitterpunkt. Sie umfaßt damit eine Gesamtheit nichtäquivalenter Punkte; ihr Volumen ist gleich dem der Elementarzelle Ω_0. Zur Abgrenzung einer W-S-Zelle zieht man von dem betrachteten Gitterpunkt zu den benachbarten Gitterpunkten Verbindungsgeraden und errichtet auf ihnen in der Mitte senkrechte Ebenen. Das kleinste von diesen eingeschlossene Volumen um den Gitterpunkt kennzeichnet die W-S-Zelle.
Im reziproken Raum können ebenso die Mittelsenkrechten auf den Verbindungsgeraden zwischen den Gitterpunkten errichtet werden. Das kleinste um einen Gitterpunkt des reziproken Gitters begrenzte Volumen heißt **erste Brillouin-Zone** (vgl. Bild 4.1.3). Seine Größe ist gleich $\frac{8\pi^3}{\Omega_0}$, d. h. gleich dem der Elementarzelle Ω_0' des reziproken Gitters. Die erste BRILLOUIN-Zone kann als geometrischer Ort der Gesamtheit aller kleinsten nichtäquivalenten Vektoren $\boldsymbol{k}_A$ im reziproken Raum definiert werden. Für die Gleichung der Mittelsenkrechten erhält man

$$\boldsymbol{k}_A \cdot \boldsymbol{b} = \frac{1}{2} b^2 \tag{11}$$

(vgl. Bild 4.1.4).

Neben der ersten BRILLOUIN-Zone liefert die Konstruktion der Mittelsenkrechten auf den Verbindungsgeraden eines Gitterpunktes zu seinen Nachbarn weitere BRILLOUIN-Zonen. Sie heißen **Brillouin-Zonen höherer Ordnung.** Als zweite BRIL-

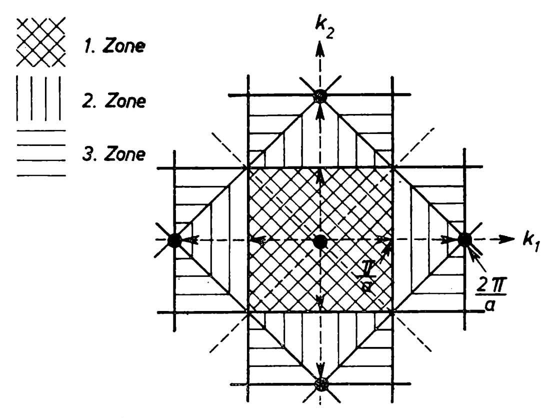


Bild 4.1.3. Erste drei BRILLOUIN-Zonen des quadratischen Gitters.

Bild 4.1.4. Zur analytischen Darstellung der Mittelsenkrechten bei der Konstruktion der BRILLOUIN-Zonen

LOUIN-Zone definiert man den geometrischen Ort der Gesamtheit aller nichtäquivalenten Vektoren kleinster Länge nach Auslassen der ersten BRILLOUIN-Zone. Entsprechend sind die folgenden BRILLOUIN-Zonen höherer Ordnung definiert. Die Punkte zweier BRILLOUIN-Zonen sind paarweise äquivalent. Daher lassen sich die BRILLOUIN-Zonen höherer Ordnung durch reziproke Gittertranslationen $\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_{m_1 m_2 m_3}$ aus denen der ersten BRILLOUIN-Zone paarweise konstruieren. Jede BRILLOUIN-Zone kann mit jeder anderen zur Deckung gebracht werden. Die Volumina der einzelnen BRILLOUIN-Zonen sind daher sämtlich gleich dem der Elementarzelle des reziproken Gitters.

Energiebänder und -lücken

Um die Differentialgleichung für die periodische Funktion $\varphi(\boldsymbol{r})$ in der BLOCH-Welle (5) zu bestimmen, setzt man diese in die SCHRÖDINGER-Gleichung (3) ein. Dabei hat man

$$\begin{aligned}\triangle\psi &= \triangle e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(\boldsymbol{r}) = \operatorname{div}\left[e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}}\operatorname{grad}\varphi(\boldsymbol{r}) + i\boldsymbol{k}_A e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(\boldsymbol{r})\right]\\ &= e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}}\triangle\varphi(\boldsymbol{r}) + 2i\boldsymbol{k}_A e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}}\operatorname{grad}\varphi(r) - \boldsymbol{k}_A{}^2 e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(\boldsymbol{r})\end{aligned}$$

zu berücksichtigen. Es folgt

$$\triangle\varphi + 2i\boldsymbol{k}_A\cdot\operatorname{grad}\varphi(\boldsymbol{r}) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(W - U) - \boldsymbol{k}_A{}^2\right]\varphi(\boldsymbol{r}) = 0. \tag{12}$$

In dieser **Eigenwertgleichung für** $\varphi(\boldsymbol{r})$ tritt der Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_A$ als Parameter

auf, so daß man

$$\varphi = \varphi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \tag{13}$$

schreibt.
Die Periodizitätsbedingung (5a) für φ führt dazu, daß zu einem vorgegebenen Vektor $\boldsymbol{k}_A$ nur gewisse Eigenwerte W_n möglich sind (vgl. 4.1.1. und 4.1.2.). Durchläuft $\boldsymbol{k}_A$ die zulässigen Werte nichtäquivalenter Punkte, so erhält man aus Stetigkeitsgründen **Wertebereiche** W_n, mit denen die Lösung der Eigenwertgleichung (12) möglich ist. Sofern sich diese Energiezonen nicht überlappen, treten zwischen ihnen **Energielücken** auf. Sie kennzeichnen Energiewerte, die das Elektron innerhalb des Festkörpers nicht annehmen kann (vgl. Bild 4.1.5).

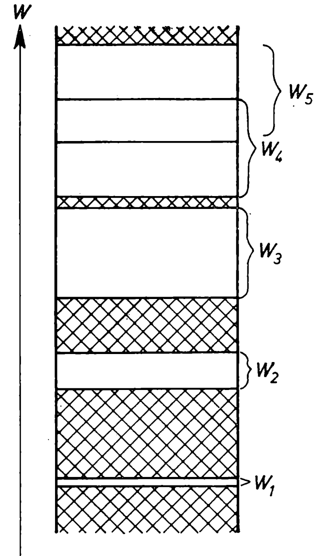


Bild 4.1.5. Energiebänder, die oberen beiden einander überlappend

Die verschiedenen Energiezonen werden durch eine Zonennummer n gekennzeichnet. Der in der Energiezone eingenommene Energiewert hängt vom Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_A$ ab. Daher schreibt man

$$W = W_n(\boldsymbol{k}_A) \,. \tag{14}$$

n und $\boldsymbol{k}_A$ haben den Charakter von **Quantenzahlen.**
Mit der Energie W hängt auch die Wellenfunktion ψ von der Zonennummer n und vom Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_A$ ab:

$$\psi = \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \,. \tag{15}$$

Wird in (5) bzw. (12) der Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_A$ durch den negativen Wert $-\boldsymbol{k}_A$ ersetzt, so geht man damit zur konjugiert komplexen Gleichung über. Daher gilt für

die Lösungen

$$\varphi(\boldsymbol{r}, -\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) = \varphi^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}). \tag{16a}$$

Die Eigenwerte der Energie müssen reelle Größen sein, so daß weiter folgt

$$W(-\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) = W^*(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) = W(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}). \tag{16b}$$

$\varphi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$ und $\varphi(\boldsymbol{r}, -\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$ gehören daher zum gleichen Eigenwert. Für die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung in Form der BLOCH-Wellen erhält man, wenn im $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$-Raum die Vorzeichen umgekehrt werden,

$$\psi_n(\boldsymbol{r}, -\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) = \psi_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}\cdot\boldsymbol{r}} \varphi_n(\boldsymbol{r}, -\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) = \psi_n{}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}). \tag{17}$$

Eindimensionales und dreidimensionales Modell

Die Berechnung der Energiebänder eines räumlichen Kristalls erfordert im allgemeinen einen großen Rechenaufwand. Zur qualitativen Veranschaulichung wird daher am einfachsten das eindimensionale Modell benutzt. Bei diesem betrachtet man an Stelle des dreidimensionalen Kristallgitters ein eindimensionales, d. h. eine lineare Kette von Kristallbausteinen. Seine Gitterkonstante stimmt mit der des Kristalls überein. An die Stelle der Potentialfunktion $U(r)$ tritt beim eindimensionalen Modell eine Potentialfunktion $U(z)$ mit der Periodizitätseigenschaft

$$U(z) = U(z + R), \tag{18}$$

wobei

$$R = na \qquad (n = 0, \pm 1, \ldots) \tag{19}$$

die Periode kennzeichnet. Die Randbedingungen sind durch eine unabhängige räumliche Variable z gekennzeichnet. Als SCHRÖDINGER-Gleichung erhält man an Stelle der partiellen Differentialgleichung (3)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(z)}{\mathrm{d}z^2} + [U(z) - W]\,\psi(z) = 0. \tag{20}$$

Diese gewöhnliche lineare Differentialgleichung ist exakt lösbar und liefert verhältnismäßig einfache Lösungen. Das eindimensionale Modell stellt jedoch bereits eine derart weitgehende Idealisierung dar, daß seine Aussagen nicht vollständig auf das dreidimensionale Gitter verallgemeinert werden können. Hier treten in der Regel wesentlich kompliziertere Bandstrukturen auf.

Bei der Berechnung der Energiebänder des dreidimensionalen Kristalls sind nicht nur zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung Näherungsverfahren anzuwenden. Auch das in der Differentialgleichung auftretende Potential ist nicht genau bekannt, zumal das betrachtete Elektron bei der Einelektronennäherung über den gesamten Kristall verteilt ist und dabei mit allen Kristallbausteinen in Wechselwirkung tritt. Ansätze zur Festlegung des Potentials sind wegen der Vielfalt der in Festkörpern auftretenden Kräfte neben Symmetrieeigenschaften und Analogieschlüssen im wesentlichen auf experimentelle Daten angewiesen.

P Probleme

4.1.1. Eindimensionales Modell mit δ-Potential

Die Gitterbausteine sind in Form einer unendlich langen linearen Kette mit der Gitterkonstanten a angeordnet. Das Potential ist in der Form

$$U(z) = U_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta_c(z - na) \qquad (n = 0, \pm 1, \ldots) \tag{1}$$

gegeben. Dabei bedeutet $\delta_c\,(z)$ eine modifizierte δ-Funktion, die wie folgt definiert ist:

$$\delta_c(z) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad z \neq 0, \\ \infty & \text{für} \quad z = 0 \end{cases} \tag{2}$$

nebst

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_c(z)\,\mathrm{d}z = c. \tag{3}$$

Die Modifizierung der δ-Funktion ist erforderlich, da z die Maßeinheit m hat und daher das Integral (3) ebenfalls mit dieser Maßeinheit behaftet ist. Bild 4.1.6 zeigt die Kristallbausteine und das Potential.

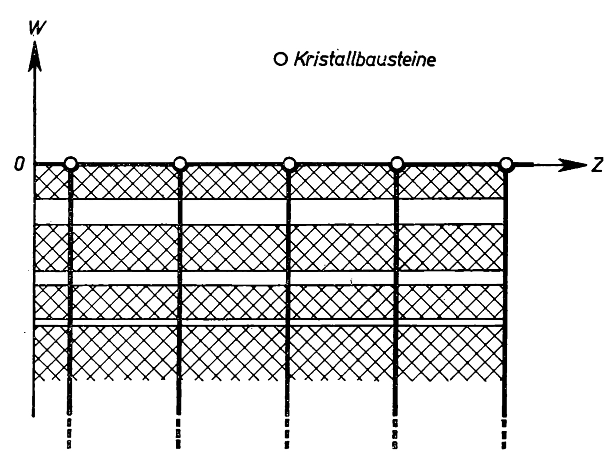


Bild 4.1.6. Eindimensionales δ-Modell mit Energiebändern

Für die vorzunehmende Betrachtung sei

$$a = 0{,}5\,\mathrm{nm}, \quad U_0 = -20\,\mathrm{eV}, \quad c = 0{,}25\,\mathrm{nm},$$

d. h.

$$\int_{-a/2}^{a/2} U(z)\,\mathrm{d}z = U_0 c = -5 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{eV\,m}.$$

Bestimmen Sie die Breite des untersten sowie die Lage des folgenden Energiebandes. Untersuchen Sie den Zusammenhang zwischen Energie, Wellenzahl und Ausbreitungszahl.

Lösung:

Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung (4.1./3) vereinfacht sich bei einem eindimensionalen Gitter zu der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dz^2} + U(z)\,\psi = W\psi. \tag{4}$$

Umgeformt erhält man

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(W - U)\,\psi = 0. \tag{5}$$

(5) ist invariant gegen eine Substitution $z \to z + na$. Hat man daher zwei Lösungen $\psi_1(z)$ und $\psi_2(z)$ der Differentialgleichung (4) gefunden, so können mit $\psi_1(z + na)$ und $\psi_2(z + na)$ weitere Lösungen angegeben werden.
Sind $\psi = \psi_1(z)$ und $\psi = \psi_2(z)$ linear unabhängige Lösungsfunktionen, so können aus den **Fundamentallösungen** $\psi_1(z)$ und $\psi_2(z)$ sämtliche Lösungen $\psi = \psi(z)$ der Differentialgleichung (3) zusammengesetzt werden:

$$\psi(z) = A_1\psi_1(z) + A_2\psi_2(z). \tag{6}$$

A_1 und A_2 sind Konstanten. Sie können willkürlich gewählt werden. Wegen der Periodizität der Potentialfunktion $U(z + na) = U(z)$ muß in **äquivalenten Punkten** z und $z + na$ die Wahrscheinlichkeitsdichte übereinstimmen:

$$\psi(z)\,\psi^*(z) = \psi(z + na)\,\psi^*(z + na) \qquad (n = 0, \pm 1, \ldots). \tag{7}$$

Das bedeutet, daß die Beziehung

$$\psi(z + a) = e^{ik_A \cdot a}\psi(z) \tag{8}$$

erfüllt sein muß. $\psi(z + a)$ und $\psi(z)$ unterscheiden sich somit nur bezüglich ihrer Phase

$$\alpha = k_A a. \tag{8a}$$

Wir untersuchen die Lösung der Schrödinger-Gleichung (5) im Bereich

$$\boxed{0 < z < a}, \tag{9a}$$

schließen also Punkte, in denen sich Kristallbausteine befinden, zunächst von der Betrachtung aus. Innerhalb dieses offenen Bereiches kann die Differentialgleichung (5) durch Exponentialansatz

$$\psi_1(z) = e^{ikz}, \qquad \psi_2(z) = e^{-ikz} \tag{9}$$

gelöst werden. Durch Einsetzen der Fundamentallösungen (9) in (5) erhält man

$$k = \frac{\sqrt{2mW}}{\hbar}. \tag{10}$$

Treten im Bereich der Energiewerte Lücken auf, so müssen diese auch im Bereich der Wellenzahlen k vorhanden sein, im Gegensatz zu den Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$ bzw. Ausbreitungszahlen k_A.

Als allgemeine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (5) findet man

$$\psi(z) = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}. \tag{11}$$

Für den Bereich

$$\boxed{-a < z < 0} \tag{12a}$$

können wir nach (8) und (8a) schreiben

$$\psi(z) = \psi(z + a)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha} = [A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(z+a)} + B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k(z+a)}]\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha}. \tag{12}$$

Um die physikalisch sinnvollen Werte für k und W zu erhalten, untersuchen wir die Eigenschaften der Lösungsfunktion. Sie muß für $z = 0$ **stetig** sein. Das bedeutet nach (11) und (12)

$$A + B = (A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka})\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha}. \tag{13}$$

Integrieren wir die SCHRÖDINGER-Gleichung über einen Bereich von $-x_0$ bis $+x_0$ und untersuchen das Ergebnis der Integration für den Grenzfall $x_0 \to 0$, so ergibt sich aus (5)

$$\int\limits_{-0}^{+0} \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}z^2}\,\mathrm{d}z + \int\limits_{-0}^{+0} \frac{2m}{\hbar^2}\,[W - U(z)\,\delta(z)]\,\psi\,\mathrm{d}z = 0,$$

d. h. wegen (1), (2) und (3)

$$\frac{\mathrm{d}\psi(+0)}{\mathrm{d}z} - \frac{\mathrm{d}\psi(-0)}{\mathrm{d}z} = \frac{2m}{\hbar^2}\,U_0\psi(0)\,c.$$

Setzt man in diese Gleichung $\frac{\mathrm{d}\psi(+0)}{\mathrm{d}z}$ aus der Lösung für den Bereich $0 < z < a$ nach (11), dagegen $\frac{\mathrm{d}\psi(-0)}{\mathrm{d}z}$ aus der Lösung für den Bereich $-a < z < 0$ nach (12) ein, so ergibt sich

$$A\left(\mathrm{i}k - \mathrm{i}k\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka-\mathrm{i}\alpha} - \frac{2cU_0m}{\hbar^2}\right) + B\left(-\mathrm{i}k + \mathrm{i}k\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka-\mathrm{i}\alpha} - \frac{2cU_0m}{\hbar^2}\right) = 0. \tag{14}$$

Energiebänder und verbotene Bereiche

Gleichung (14) bildet zusammen mit Gleichung (13) ein System von zwei Gleichungen zur Berechnung der Koeffizienten A und B. Damit dieses lösbar ist, muß seine Koeffizientendeterminante verschwinden:

$$\begin{vmatrix} \mathrm{i}k - \mathrm{i}k\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka-\mathrm{i}\alpha} - \frac{2cU_0m}{\hbar^2} & -\mathrm{i}k + \mathrm{i}k\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka-\mathrm{i}\alpha} - \frac{2cU_0m}{\hbar^2} \\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}ka-\mathrm{i}\alpha} - 1 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka-\mathrm{i}\alpha} - 1 \end{vmatrix} = 0. \tag{15a}$$

Durch Umformung erhält man, wenn (8a) beachtet wird,

$$\cos\alpha = \cos k_{\mathrm{A}}a = \cos ka + \frac{cU_0m}{\hbar^2k}\sin ka. \tag{15}$$

Durch (15) ist eine Verknüpfung zwischen der Ausbreitungszahl k_{A} und der Wellenzahl k festgelegt. Da k nach (10) als Funktion der Elektronenenergie W aufgefaßt werden kann, ist mit (15) auch der Zusammenhang $k_{\mathrm{A}} = k_{\mathrm{A}}(W)$ bzw. $W = W(k_{\mathrm{A}})$ definiert.

$\cos k_A a$ muß im Wertebereich

$$-1 \leqq \cos k_A a \leqq +1$$

liegen. Für k kommen daher nur solche reellen Werte in Frage, für die

$$\left| \cos ka + \frac{cU_0 m}{\hbar^2 k} \sin ka \right| \leqq 1 \tag{16}$$

ist. Werte der Wellenzahl k, für die (16) nicht erfüllt ist, sind durch $\psi = 0$ gekennzeichnet, d. h., sie weisen für die Elektronenverteilung die Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi\psi^* = 0$ auf. Es treten somit nach dem vorliegenden Modell im Kristall zulässige Energiebereiche bzw. Energiebänder

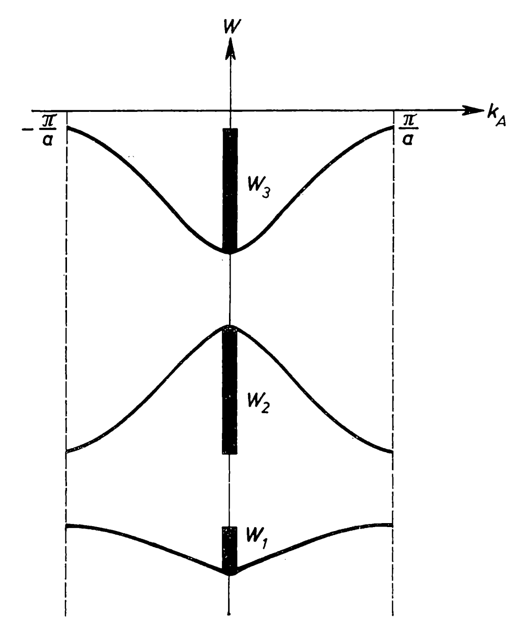


Bild 4.1.7. Energiefunktionen $W = W(\boldsymbol{k}_A)$

auf, die von Energielücken bzw. verbotenen Energiebereichen unterbrochen werden. Bild 4.1.7 zeigt die Verknüpfung zwischen W und k_A mit den dazwischenliegenden verbotenen Zonen. Für $ka = n\pi + \varepsilon$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$ gilt im Falle kleiner positiver oder negativer Werte ε genähert

$$\cos (n\pi + \varepsilon) = (-1)^n, \quad \sin (n\pi + \varepsilon) = (-1)^n \varepsilon.$$

Damit folgt aus (16)

$$\left| \cos ka + \frac{cU_0 m}{\hbar^2 k} \sin ka \right| = \left| 1 + \frac{cU_0 m\varepsilon}{\hbar^2 k} \right|. \tag{16a}$$

Wegen $U_0 < 0$ gilt

$$|\cos \alpha| > 1 \quad \text{für} \quad \varepsilon = ka - n\pi < 0, \tag{16b}$$

$$|\cos \alpha| < 1 \quad \text{für} \quad \varepsilon = ka - n\pi > 0. \tag{16c}$$

Nach (16a) und (16b) sind somit die unteren Grenzen $k = k_{un}$ der Energiebänder durch

$$k_{un} = \frac{n\pi}{a} \qquad (n = 1, 2, \ldots) \tag{17}$$

bestimmt.
Um die oberen Bandgrenzen $k = k_{on}$ zu bestimmen, schreibt man nach (16a) und (16c) für die Größe (15) im Falle $\varepsilon > 0$

$$|\cos \alpha| = -\frac{cU_0 m}{\hbar^2 k}(ka - n\pi).$$

Daraus erhält man

$$k \leqq k_{on} = n\pi \frac{cU_0 m}{2\hbar^2 + acU_0 m} = \frac{n\pi}{a + \dfrac{2\hbar^2}{cU_0 ma}}, \tag{18}$$

sofern die Bedingung

$$\varepsilon \ll 1$$

auch noch für $k = k_{on}$ erfüllt ist.
Die Bänder werden durch die Energieniveaus ausgedrückt. Nach (10) und (17) folgt für die unteren Bandgrenzen

$$W_{un} = \frac{\hbar^2 k_{un}^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \tag{19}$$

nach (10) und (18) für die oberen Bandgrenzen

$$W_{on} = \frac{\hbar^2 k_{on}^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m\left(a + \dfrac{2\hbar^2}{cU_0 m}\right)^2}. \tag{20}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$k_{u1} = \frac{\pi}{0{,}5 \cdot 10^{-9}}\ \mathrm{m^{-1}} = 2\pi \cdot 10^9\ \mathrm{m^{-1}},$$

$$k_{o1} = \frac{\pi}{0{,}5 \cdot 10^{-9} - \dfrac{2 \cdot (1{,}05 \cdot 10^{-34})^2}{5 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}60^{-19} \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}}}\ \mathrm{m^{-1}} = 2\pi \cdot 10^9(1 + 0{,}064)\ \mathrm{m^{-1}}.$$

Die untere Grenze des ersten Energiebandes wird als Bezugsniveau gewählt. Für die obere Grenze des ersten Energiebandes erhält man mit den vorliegenden Werten

$$W'_{o1} = W_{o1} - W_{u1} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_{o1}^2 - k_{u1}^2)$$

$$= \frac{(1{,}05 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 4\pi^2 \cdot 10^{18} \cdot 2 \cdot 0{,}064}{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}\ \mathrm{eV} = 0{,}19\ \mathrm{eV}.$$

Das zweite Energieband ist durch die Wellenzahlen

$$k_{u2} = \frac{2\pi}{0{,}5 \cdot 10^{-9}}\ \mathrm{m^{-1}} = 4\pi \cdot 10^9\ \mathrm{m^{-1}},$$

$$k_{o2} = 4\pi \cdot 10^9(1 + 0{,}064)\ \mathrm{m^{-1}}$$

gekennzeichnet. Dementsprechend ergibt sich für die untere Grenze des zweiten Bandes

$$W'_{u2} = W_{u2} - W_{u1} = \frac{(4-1)\,\pi^2(1{,}05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot (0{,}5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}\ \text{eV} = 4{,}48\ \text{eV},$$

für die Bandbreite

$$\triangle W_2 = W_{o2} - W_{u2} = 4(W_{o1} - W_{u1}) = 4 \cdot 0{,}19\ \text{eV} = 0{,}76\ \text{eV}.$$

Die obere Grenze des zweiten Energiebandes liegt somit bei 5,24 eV. In gleicher Weise kann die Bestimmung der Energiebänder fortgesetzt werden, solange die Näherung (16c) erfüllt ist.

4.1.2. Eindimensionales Modell mit Rechteckpotential (Kronig-Modell)

Das Potential eines Kristalls wird durch ein eindimensionales Potentialtopf-Modell nach Bild 4.1.8 genähert. Die Kristallbausteine sitzen in der Mitte des Potentialtopfes. Der Minimalwert U_0 des Potentials wird gleich dem negativen Wert der Ionisierungsarbeit

$$U_0 = -J_M,$$

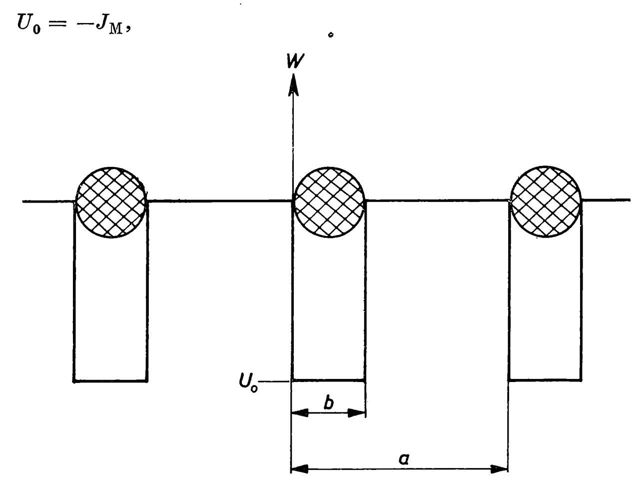


Bild 4.1.8. Kronig-Modell

die Breite des Potentialminimums gleich dem Durchmesser $b = 2r_0$ eines Kristallbausteins gesetzt.

Für Kupfer ist nach Tab. 1.1.1 die Gitterkonstante $a = 0{,}361$ nm, nach Tab. 3.1.5 $b = 2r_0 = 0{,}192$ nm, nach Tab. 2.1.1 $U_0 = -J_M = -7{,}67$ eV einzusetzen.

Stellen Sie für die ersten beiden Energiebänder den Zusammenhang zwischen W und k_A dar und berechnen Sie die Breite der ersten drei Bänder sowie die Breite der zwischen ihnen befindlichen Bandlücken.

Lösung:

Die Schrödinger-Gleichung für das eindimensionale räumliche Modell

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[W - U(z)]\,\psi = 0 \tag{1}$$

ist eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung. Entsprechend den periodischen Eigenschaften des Gitterpotentials und der Darstellung der Lösungen als BLOCH-Wellen fordern wir von jeder speziellen Lösung

$$\psi_i(z + a) = e^{ik_A a}\psi_i(z). \qquad (i = 1, 2) \tag{2}$$

Andererseits lassen sich $\psi_1(z + a)$ und $\psi_2(z + a)$ aus $\psi_1(z)$ und $\psi_2(z)$ linear aufbauen:

$$\psi_1(z + a) = c_{11}\psi_1(z) + c_{12}\psi_2(z), \tag{3}$$

$$\psi_2(z + a) = c_{21}\psi_1(z) + c_{22}\psi_2(z). \tag{4}$$

Faßt man (2), (3) und (4) zusammen, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}\psi(z + a) &= A_1\psi_1(z + a) + A_2\psi_2(z + a)\\ &= (c_{11}A_1 + c_{21}A_2)\,\psi_1(z) + (c_{12}A_1 + c_{22}A_2)\,\psi_2(z).\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die konstanten Koeffizienten c_{ik} sind durch die Auswahl der speziellen Lösungsfunktionen $\psi_1(z)$ und $\psi_2(z)$ festgelegt, können also nicht willkürlich gewählt werden.
Wegen (2) können wir

$$\psi_1(z + a) = \lambda\psi_1(z), \quad \psi_2(z + a) = \lambda\psi_2(z)$$

schreiben mit $\lambda = \exp(ik_A a)$. Wir erhalten also

$$\left.\begin{aligned}c_{11}A_1 + c_{21}A_2 &= \lambda A_1,\\ c_{12}A_1 + c_{22}A_2 &= \lambda A_2.\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dieses System homogener Gleichungen ist nur lösbar, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} c_{11} - \lambda & c_{21} \\ c_{12} & c_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \tag{7}$$

λ genügt der quadratischen Gleichung

$$\lambda^2 - (c_{11} + c_{22})\,\lambda + c_{11}c_{22} - c_{12}c_{21} = 0. \tag{7a}$$

Aus (2), (3) und (4) und den Ableitungen erhalten wir für die WRONSKI-Determinante

$$\begin{vmatrix} \psi_1(z + a) & \psi_2(z + a) \\ \psi_1'(z + a) & \psi_2'(z + a) \end{vmatrix} = (c_{11}c_{22} - c_{21}c_{12}) \begin{vmatrix} \psi_1(z) & \psi_2(z) \\ \psi_1'(z) & \psi_2'(z) \end{vmatrix}. \tag{8}$$

Für ihre Ableitung nach der Variablen z folgt

$$\frac{d}{dz}\begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1' & \psi_2' \end{vmatrix} = \frac{d}{dz}(\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1') = \psi_1\psi_2'' - \psi_2\psi_1''. \tag{9}$$

Da $\psi_1(z)$ und $\psi_2(z)$ die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) erfüllen, ist dieser Ausdruck gleich Null. Wenn $\psi_1(z)$ und $\psi_2(z)$ linear unabhängig sind und somit ein Hauptsystem zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung bilden, ist nach (9) die WRONSKI-Determinante eine Konstante ungleich Null. Aus dem Vergleich mit (8) ist daher auf

$$c_{11}c_{22} - c_{21}c_{12} = 1 \tag{10}$$

zu schließen.

Wir setzen (10) in (7a) ein und erhalten

$$e^{ik_A a} + e^{-ik_A a} = 2 \cos k_A a = c_{11} + c_{22}. \tag{11}$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) ist eine reelle Gleichung. Ihre Lösungen können daher in reeller Form gewählt werden. Für das vorgelegte Problem betrachten wir im Gitter den Bereich $0 < z < a$ und unterteilen diesen in die zwei Unterbereiche

I $\quad 0 < z < b$ mit $U(z) = U_0$, (12)

II $\quad b < z < a$ mit $U(z) = 0$. (13)

Im Bereich I verwenden wir die beiden Hauptlösungen

$$\psi_1 = \cos \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - U_0)}\, z, \quad \psi_2 = \frac{\hbar c}{\sqrt{2m(W - U_0)}} \sin \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - U_0)}\, z. \tag{14}$$

c stellt einen Faktor mit der Maßeinheit m^{-1} dar.
Als Lösung im Bereich II schreiben wir

$$\psi_i = A_{i1} \cos \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}\,(z - b) + A_{i2} \sin \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}\,(z - b) \quad (i = 1, 2). \tag{15}$$

Die beiden Lösungen ψ_1 müssen für $z = b$ übereinstimmen. Das gleiche gilt für die beiden Lösungen ψ_2. Hieraus folgt

$$A_{11} = \cos \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, b, \quad A_{21} = \frac{\hbar c}{\sqrt{2m(W - U_0)}} \sin \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, b. \tag{16}$$

Bei der Integration der SCHRÖDINGER-Gleichung zwischen $b - 0$ und $b + 0$ ergibt sich im Gegensatz zu 4.1.1., wo die δ-Funktion verwendet wurde, wegen der Endlichkeit der Potentialfunktion $U(z)$

$$\left(\frac{d\psi_i}{dz}\right)_{b-0} - \left(\frac{d\psi_i}{dz}\right)_{b+0} = 0. \tag{17}$$

Diese Gleichung liefert

$$A_{12} = -\sqrt{\frac{W - U_0}{W}} \sin \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, b, \quad A_{12} = \frac{\hbar c}{\sqrt{2mW}} \cos \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, b. \tag{16a}$$

Im Bereich II erhalten wir somit die Lösungen

$$\begin{aligned}\psi_1(z) = {} & \cos \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, b \cdot \cos \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}\,(z - b) \\ & - \sqrt{\frac{W - U_0}{W}} \sin \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar}}\, b \cdot \sin \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}\,(z - b), \\ \psi_2(z) = {} & \frac{\hbar c}{\sqrt{2m(W - U_0)}} \sin \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, b \cdot \cos \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}\,(z - b) \\ & + \frac{\hbar c}{\sqrt{2mW}} \cos \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, b \cdot \sin \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}\,(z - b).\end{aligned} \tag{18}$$

Sie werden stetig differenzierbar durch die Funktionen (14) in den Bereich I fortgesetzt. Wird z in Metern angegeben, so kann man in (14) $c = 1\ \mathrm{m}^{-1}$ setzen. Die Lösungsfunktionen (14) der SCHRÖDINGER-Gleichung (1) sind damit durch die Anfangswerte

$$\left.\begin{aligned}\psi_1(0) = 1, \quad \psi_2(0) = 0,\\ \psi_1'(0) = 0, \quad \psi_2'(0) = 1\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

gekennzeichnet. Für diese folgt aus (4) für $z = 0$

$$\psi_1(a) = c_{11}, \quad \psi_2(a) = c_{21} \tag{20}$$

und durch Differenzieren

$$\psi_1'(a) = c_{12}, \quad \psi_2'(a) = c_{22}. \tag{21}$$

Nach (11) muß daher

$$2 \cos k_\mathrm{A} a = \psi_1(a) + \psi_2'(a) \tag{22}$$

erfüllt sein. Setzen wir für ψ_1 und ψ_2 die Lösungsfunktionen (18) ein, so ergibt sich aus (22) mit $c = 1\ \mathrm{m}^{-1}$

$$\begin{aligned}\cos k_\mathrm{A} a = {} & \cos \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}\, b \cdot \cos \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, (a - b)\\ & - \frac{2W - U_0}{\sqrt{2\, W(W - U_0)}} \sin \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}\, b \cdot \sin \sqrt{\frac{2m(W - U_0)}{\hbar^2}}\, (a - b).\end{aligned} \tag{23}$$

Da $\cos k_\mathrm{A} a$ durch die Bedingung

$$-1 \leqq \cos k_\mathrm{A} a \leqq +1 \tag{24}$$

eingeschränkt ist, sind durch (23) Energiebereiche festgelegt, in denen eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung mit reellen Werten des Ausbreitungskoeffizienten k_A möglich ist. Nur für diese Energiebereiche ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi\psi^*$ von Null verschieden.
Wir setzen in (23) die vorgegebenen Werte $a = 0{,}361\ \mathrm{nm}$, $b = 0{,}192\ \mathrm{nm}$, $U_0 = -7{,}67\ \mathrm{eV}$, $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{Js}$ zusammen mit dem Faktor $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ zur Umrechnung von Elektronenvolt in Joule ein und erhalten

$$\begin{aligned}\cos k_\mathrm{A} a = {} & \cos 0{,}987 \sqrt{W} \cos 0{,}869 \sqrt{W + 7{,}67}\\ & - \frac{2W + 7{,}67}{2\sqrt{W(W + 7{,}67)}} \sin 0{,}987 \sqrt{W} \sin 0{,}869 \sqrt{W + 7{,}67} \quad (W \text{ in eV}).\end{aligned}$$

In Tab. 4.1.1. sind im Ergebnis der numerischen Rechnung die Werte von W, $\cos k_\mathrm{A} a$ und $\pm k_\mathrm{A}$ für die ersten drei Bänder aufgeführt. Bild 4.1.9 stellt diese funktionelle Abhängigkeit zwischen W und k_A grafisch dar. Für die Breite der Bänder erhält man aus Tab. 4.1.1

1. Band 6,36 eV,
2. Band 13,0 eV,
3. Band 19,1 eV.

Als Breite der Energielücken folgt

Lücke zwischen 1. und 2. Band 0,73 eV,
Lücke zwischen 2. und 3. Band 1,60 eV,
Lücke zwischen 3. und 4. Band 0,30 eV.

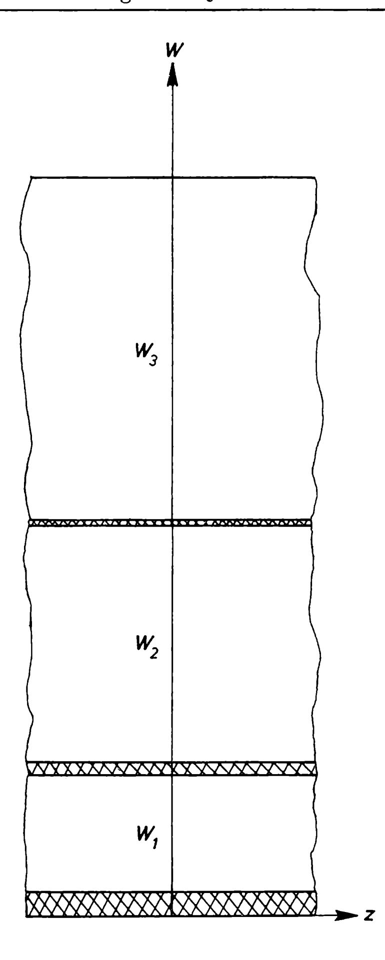


Bild 4.1.9. Energiebänder nach dem KRONIG-Modell

4.1.3. Fourier-Entwicklung des Elektronenpotentials

Das Potential der Elektronen im Kristall wird wegen der periodischen Anordnung der Kristallbausteine als FOURIER-Reihe

$$U = \sum_{\boldsymbol{b}} U_{\boldsymbol{b}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1}$$

dargestellt. Die Kräfte zwischen den Elektronen lassen sich durch ein Wechselwirkungspotential U_{W} nähern, das für alle im Kristall frei beweglichen Elektronen gleich ist, unabhängig von ihrer Lage. U_{W} kann zum konstanten Glied der FOURIER-Reihe einfach addiert werden.
Es ist zweckmäßig, die FOURIER-Entwicklung (1) im reziproken Raum vorzunehmen. Der Vektor

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_{m_1m_2m_3} = m_1\boldsymbol{b}_1 + m_2\boldsymbol{b}_2 + m_3\boldsymbol{b}_3$$

durchläuft sämtliche Punkte des reziproken Gitters, während $\boldsymbol{r}$ den Ortsvektor im direkten Gitter angibt.
Stellen Sie die Formel für die FOURIER-Koeffizienten $U_{\boldsymbol{b}}$ auf und berechnen Sie für Kupfer den FOURIER-Koeffizienten U_{111}.

Lösung:

Die elektrischen Ladungen der Kristallbausteine erzeugen ein räumlich veränderliches elektrisches Feld $\boldsymbol{E}$. Es kann durch ein elektrisches Potential Ψ gemäß

$$\boldsymbol{E} = -\operatorname{grad} \Psi \tag{2}$$

dargestellt werden. Ψ hat die Dimension der elektrischen Spannung, wird also in Volt gemessen. Das elektrische Potential ist mit der räumlich veränderlichen Ladungsdichte ϱ durch die POISSONsche Gleichung

$$\Delta \Psi = -\frac{\varrho}{\varepsilon_0} \tag{3}$$

verknüpft. Zwischen der potentiellen Energie U einer durch den Kristall bewegten elektrischen Ladung q und dem elektrischen Potential Ψ besteht die Beziehung

$$U = q\Psi. \tag{4}$$

Für Elektronen ist $q = -e$.
Das Potential (1) muß eine reelle Funktion sein. Da mit $\boldsymbol{b}$ auch $-\boldsymbol{b}$ ein Punkt des reziproken Gitters ist, bedeutet das, daß zwischen den FOURIER-Koeffizienten des variablen Anteils die Beziehung

$$U_{-\boldsymbol{b}} = U_{\boldsymbol{b}}^* \tag{5}$$

erfüllt sein muß.
Wir führen ein Cartesisches Koordinatensystem ein, das durch drei zueinander senkrecht stehende Einheitsvektoren $\boldsymbol{e}_x$, $\boldsymbol{e}_y$, $\boldsymbol{e}_z$ gekennzeichnet ist. Die Zerlegung des Vektors $\boldsymbol{b}$ in die Cartesischen Komponenten ergibt

$$\boldsymbol{b} = b_x\boldsymbol{e}_x + b_y\boldsymbol{e}_y + b_z\boldsymbol{e}_z; \tag{6}$$

für das Skalarprodukt mit dem Ortsvektor

$$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{e}_x + y\boldsymbol{e}_y + z\boldsymbol{e}_z \tag{7}$$

erhält man

$$\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{r} = b_x x + b_y y + b_z z. \tag{8}$$

Wir schreiben die POISSONsche Gleichung in Cartesischen Koordinaten und berücksichtigen dabei (4):

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = -\frac{\varrho q}{\varepsilon_0}. \tag{9}$$

Setzen wir für U den FOURIER-Ansatz (1) ein und beachten bei der Ableitung Gleichung (8), so ergibt sich

$$\sum_{\boldsymbol{b}} \boldsymbol{b}^2 U_{\boldsymbol{b}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{r}} = \frac{\varrho q}{\varepsilon_0}. \tag{10}$$

Dabei ist wegen der Verwendung Cartesischer Koordinaten

$$\boldsymbol{b}^2 = \boldsymbol{b}_x^2 + \boldsymbol{b}_y^2 + \boldsymbol{b}_z^2. \tag{11}$$

Wenn man mit

$$e^{-i\boldsymbol{b}'\cdot\boldsymbol{r}}$$

multipliziert und über die Elementarzelle Ω_0 integriert, folgt

$$\sum_{\boldsymbol{b}} \boldsymbol{b}^2 U_{\boldsymbol{b}} \int_{\Omega_0} e^{i(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b}')\cdot\boldsymbol{r}}\, dV = \frac{q}{\varepsilon_0} \int_{\Omega_0} \varrho e^{-i\boldsymbol{b}'\cdot\boldsymbol{r}}\, dV. \tag{12}$$

$\boldsymbol{b}'$ kennzeichnet einen speziellen Gitterpunkt des reziproken Gitters. Bei der Auswertung des Integrals zerlegen wir den Vektor $\boldsymbol{r}$ in die Komponenten der Basisvektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ des Kristallgitters, den Vektor $\boldsymbol{b}$ gemäß (1.1./7a) in die Komponenten der Basisvektoren $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ des reziproken Gitters

$$\boldsymbol{r} = \xi_1\boldsymbol{a}_1 + \xi_2\boldsymbol{a}_2 + \xi_3\boldsymbol{a}_3, \tag{13}$$

$$\boldsymbol{b} = m_1\boldsymbol{b}_1 + m_2\boldsymbol{b}_2 + m_3\boldsymbol{b}_3. \tag{14}$$

Während $\boldsymbol{r}$ jeden beliebigen Kristallpunkt durchläuft, charakterisiert $\boldsymbol{b}$ nur die Gitterpunkte im reziproken Raum. ξ_1, ξ_2, ξ_3 sind daher beliebige reelle Zahlen, dagegen nehmen m_1, m_2, m_3 nur ganzzahlige positive oder negative Werte an. Für das Volumendifferential in (12) ist

$$dV = \Omega_0\, d\xi_1\, d\xi_2\, d\xi_3$$

zu setzen.
Auf Grund der Definitionsgleichung (1.1./6)

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

erhält man

$$\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{r} = 2\pi(m_1\xi_1 + m_2\xi_2 + m_3\xi_3). \tag{15}$$

Damit folgt für das Integral in (12)

$$\begin{aligned}\int_{\Omega_0} e^{i(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b}')\cdot\boldsymbol{r}} dV &= \Omega_0 \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 e^{i2\pi[(m_1-m_1')\xi_1+(m_2-m_2')\xi_2+(m_3-m_3')\xi_3]}\, d\xi_1\, d\xi_2\, d\xi_3 \\ &= \Omega_0\delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}\delta_{m_3m_3'} = \Omega_0\delta_{\boldsymbol{b}\boldsymbol{b}'}.\end{aligned} \tag{16}$$

Auf Grund dessen kann man in (12) die Fourier-Koeffizienten eliminieren und erhält

$$U_{\boldsymbol{b}} = \frac{q}{\Omega_0\boldsymbol{b}^3\varepsilon_0} \int_{\Omega_0} \varrho e^{-i\boldsymbol{b}'\cdot\boldsymbol{r}}\, dV. \tag{17}$$

Das Integral ist aus der Röntgenstrukturanalyse bekannt. Es kann in der Form

$$\int_{\Omega_0} \varrho e^{-i\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{r}}\, dV = Z^*e \tag{18}$$

mit der effektiven Kernladungszahl

$$Z^* = Z - F \tag{19}$$

geschrieben werden. Die Größe F heißt **Atomformfaktor.** Sie ist in Tabelle 4.1.2 für einige Materialien tabelliert.
F hängt von der Strahlrichtung θ, in der der Kristall durchlaufen wird, ab. Als Parameter ver-

wendet man bei der Tabellierung die Größe

$$10^{-10}\frac{\sin\theta}{\lambda}\,m\,,$$

wofür man bei Kristallen mit kubischem Gitter

$$10^{-10}\,\mathrm{m}\,\frac{\sin\theta}{\lambda} = 10^{-10}\,\mathrm{m}\,\frac{\sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}}{2a}$$

schreiben kann. a bedeutet die Gitterkonstante, λ die Wellenlänge. Im vorliegenden Fall erhält man nach Tab. 4.1.2

$$10^{-10}\,\mathrm{m}\,\frac{\sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}}{2a} = 10^{-10}\,\frac{\sqrt{3}}{2\cdot 0{,}361\cdot 10^{-9}} = 0{,}24, \quad F = 22, \quad Z^* = 7.$$

Das Volumen der Elementarzelle beträgt nach Beispiel 1.1.1 für das kfz-Gitter

$$\Omega_0 = \frac{a^3}{4},$$

ferner ist

$$\boldsymbol{b}_{111}^2 = 3\,\frac{4\pi^2}{a^2}.$$

Damit folgt aus (17) und (18)

$$U_{111} = -\frac{Z^* e^2}{3\pi^2\varepsilon_0 a},$$

mit den vorgegebenen Werten:

$$U_{111} = -\frac{7\cdot(1{,}60\cdot 10^{-19})^2}{3\cdot\pi^2\cdot 8{,}85\cdot 10^{-12}\cdot 0{,}361\cdot 10^{-9}\cdot 1{,}60\cdot 10^{-19}}\,\mathrm{eV} = -11{,}8\,\mathrm{eV}.$$

Der konstante Anteil des Potentials wird in A 4.1.6 abgeleitet.

4.1.4. Zellenmethode nach Wigner-Seitz

Untersucht werden die Energiezustände der Elektronen in Alkalimetallen und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons für die Punkte der Elementarzelle Ω_0. Zu diesem Zweck ist die Schrödinger-Gleichung für das Gitterpotential der Alkalimetalle zu lösen und die Wellenfunktion ψ zusammen mit den Eigenwerten W der Energie für Natrium anzugeben.

Lösung:

Die Schrödinger-Gleichung wird zunächst für die Punkte einer Wigner-Seitz-Zelle gelöst. Nach (4.1./5) läßt sich die Lösung als Überlagerung von Bloch-Wellen

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

schreiben. Durch die Periodizitätseigenschaft

$$\varphi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = \varphi(\boldsymbol{r}) \tag{2}$$

ergibt sich die Möglichkeit zur Fortsetzung der Lösung auf andere W-S-Zellen.
Alkalimetalle besitzen kubisch-raumzentrierte Gitter (vgl. Tab. 1.1.1). Ihr Ionenradius ist nur etwa halb so groß wie der halbe Abstand eines Ions zu seinem nächsten Nachbarn (vgl. Tab. 3.1.5).

Da das Volumen proportional der dritten Potenz des Ionenradius ist, nimmt das Alkali-Ion nur einen kleinen Teil der W-S-Zelle ein.
Im Innern eines Alkali-Ions bauen der Atomkern und die umlaufenden Elektronen ein starkes **kugelsymmetrisches Potential** auf. Störungen von benachbarten Ionen und quasifreien Elektronen werden durch die Elektronenhülle abgeschirmt. Nach dem Ionenrand fällt das Potential steil ab. Außerhalb des Ionenrumpfes, im übrigen Gebiet der W-S-Zelle, ist nur noch ein schwaches Potential vorhanden. Es wird in erster Näherung ebenfalls als kugelsymmetrisch angesehen, so daß für das Potential der W-S-Zelle

$$U(\boldsymbol{r}) = U(r) \tag{3}$$

geschrieben werden kann.
Die SCHRÖDINGER-Gleichung lautet nach (4.1./3), wenn man (3) berücksichtigt,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \triangle\psi + [U(r) - W]\,\psi = 0. \tag{4}$$

In Kugelkoordinaten r, ϑ, φ erhält man für den LAPLACE-Operator

$$\triangle = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{r^2}\cot\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}. \tag{5}$$

Wird dieser in (4) eingesetzt, so ergibt sich eine Differentialgleichung, die durch den Separationsansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \sum w(r)\,\theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi) \tag{6}$$

sukzessive auf drei gewöhnliche Differentialgleichungen zurückgeführt werden kann. Das Lösungsverfahren entspricht dem für das Elektron im Wasserstoffatom (vgl. [2] 6.3.).
Die Lösungsfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung und ihre ersten Ableitungen müssen stetig sein. Daraus folgen die **Randbedingungen**

$$\psi(\boldsymbol{r}_0) = \psi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}_0), \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_{\boldsymbol{r}_0} = -\left(\frac{\partial\psi_{\mathrm{a}}}{\partial n_{\mathrm{a}}}\right)_{\boldsymbol{r}_0}. \tag{8}$$

Hierin bezeichnet $\psi(\boldsymbol{r}_0)$ die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für den noch zur W-S-Zelle gehörenden Randpunkt $\boldsymbol{r}_0$, $\psi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}_0)$ die Lösung außerhalb der betrachteten W-S-Zelle für den gleichen Punkt $\boldsymbol{r}_0$. $\frac{\partial}{\partial n}$ bedeutet die Ableitung normal zur Begrenzungsfläche. Die Normale weist aus dem betrachteten Gebiet heraus, so daß $\boldsymbol{n}$ und $\boldsymbol{n}_{\mathrm{a}}$ einander entgegengerichtet sind (vgl. Bild 4.1.10).
Der Funktionswert $\psi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}_0)$ für einen Randpunkt $\boldsymbol{r}_0$ außerhalb der betrachteten W-S-Zelle läßt sich auf Grund der Periodizitätseigenschaften (1) und (2) durch den Funktionswert im zugeordneten Punkt $\boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{R}_0$ der W-S-Zelle ausdrücken. Dabei ist allgemein

$$\boldsymbol{R}_0 = \pm\boldsymbol{a}_i \qquad (i = 1, 2, 3), \tag{9}$$

wobei $\boldsymbol{a}_i$ einen Basisvektor darstellt (vgl. Bild 4.1.10). Das führt nach (7) und (8) auf die Randbedingungen

$$\psi(\boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{R}_0) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}\cdot\boldsymbol{R}_0}\psi(\boldsymbol{r}_0), \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_{\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_0} = -\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}\cdot\boldsymbol{R}_0}\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_{\boldsymbol{r}_0}. \tag{11}$$

Da n aus der W-S-Zelle herausweist, sind die Normalvektoren $\boldsymbol{n}$ in zwei äquivalenten Punkten $\boldsymbol{r}$ und $\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}$ einander entgegen gerichtet.
Wir beschränken uns auf den Fall $\boldsymbol{k}_A = 0$. Nach (10) bedeutet $\boldsymbol{k}_A = 0$, daß die Wellenfunktion ψ an zwei äquivalenten Punkten der Begrenzungsfläche einer W-S-Zelle den gleichen Wert haben muß. (11) fordert, daß auch die Ableitungen in parallelen Richtungen an den zwei äquivalenten Punkten übereinstimmen müssen (vgl. Bild 4.1.10).

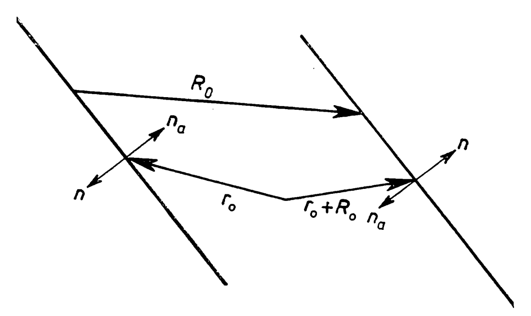
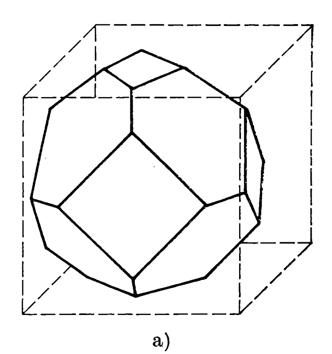
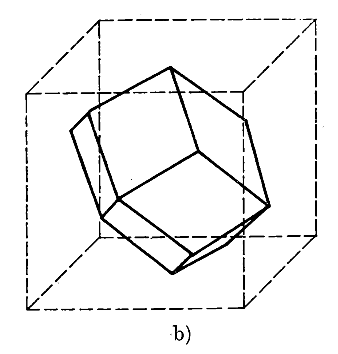


Bild 4.1.10. Ortsvektoren und Normalenvektoren für Punkte auf der Begrenzung innerhalb und außerhalb der W-S-Zelle

a) b)

Bild 4.1.11. Wigner-Seitz-Zelle.
a) des krz Gitters der Alkalimetalle, b) des kfz Gitters

Die W-S-Zellen der Alkalimetalle weichen nach Bild 4.1.11 nur wenig von der Kugelsymmetrie ab. Nach Wigner-Seitz nähert man daher die W-S-Zellen durch **Kugeln**, deren Volumen mit dem einer W-S-Zelle bzw. einer Elementarzelle identisch ist. Der Kugelradius ist nach (1.1.2./2) durch

$$\frac{4}{3}\,\pi r_K{}^3 = \frac{a^3}{2} \quad \text{bzw.} \quad r_K = \sqrt[3]{\frac{3}{8\pi}}\,a \tag{12}$$

gegeben. Außer dem Potential besitzt damit auch der Rand einer Zelle Kugelsymmetrie.
Die genaue Theorie erfordert eine Vielzahl von Gliedern der Entwicklung (6). Rechnet man bei der Wellenfunktion jedoch mit einer kugelsymmetrischen Abhängigkeit $\psi(r)$, so treten wesent-

liche Vereinfachungen auf. Im Laplace-Operator (5) verschwinden die Ableitungen nach φ und ϑ:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} = 0. \tag{13}$$

Nach (4) ergibt sich damit die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}\right) + [U(r) - W]\,\psi = 0. \tag{14}$$

Randbedingung (10) ist bei kugelsymmetrischer Abhängigkeit identisch erfüllt, während (11) nur für

$$\left(\frac{\partial\psi(r)}{\partial r}\right)_{r_0} = 0 \tag{15}$$

zu befriedigen ist. r_0 kennzeichnet dabei einen beliebigen Punkt auf der Kugeloberfläche. Randbedingung (15) besteht für die Begrenzung der W-S-Zelle auch, wenn keine kugelsymmetrische Abhängigkeit vorhanden ist. Sie läßt sich allgemein aus den für eine W-S-Zelle bestehenden Symmetrie-Eigenschaften ableiten.

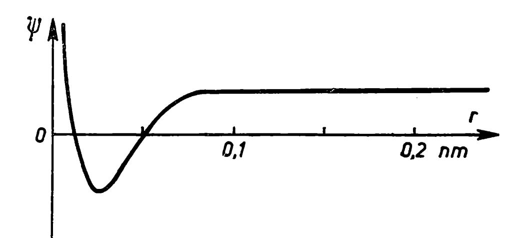


Bild 4.1.12. Wellenfunktion $\psi = \psi(r)$ für den Grundzustand des Leitungselektrons in Natrium

Bei der Lösung der Differentialgleichung (14) mit der Randbedingung (15) wendet man das **Hartree-Fock-Verfahren** des Self-consistent-field-Potentials an. Dabei läßt sich die Analogie zum Wasserstoffproblem (vgl. [2] 4.3.) und zum Problem der Elektronenhülle großer Atome mit den entsprechenden Lösungsreihen nutzen.
Als nullte Näherung kann ein Kristallpotential $U = U(r)$ zugrunde gelegt werden, das sich z. B. durch FOURIER-Entwicklung nach 4.1.3. ergibt. Die Näherung für U wird in die SCHRÖDINGER-Gleichung (14) eingesetzt. Ihre Lösungen erfüllen die Randbedingung (15) nur für **diskrete Eigenwerte** W, die durch Intervallschachtelung gefunden werden müssen.
Aus der Lösung $\psi = \psi_0(r)$ läßt sich unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung die Verteilungsdichte der Elektronen bestimmen und daraus eine verbesserte Potentialfunktion $U = U(r)$ ableiten. Sie kann als erste Näherung in die SCHRÖDINGER-Gleichung (14) eingesetzt und danach das Verfahren wiederholt werden. Es wird solange fortgesetzt, bis die $(n + 1)$-te Näherung mit der n-ten Näherung in ausreichendem Maße übereinstimmt, das gesuchte Feld also sich selbst reproduziert.
Bild 4.1.12 zeigt die auf diese Weise von WIGNER und SEITZ ermittelte Wellenfunktion $\psi = \psi(r)$ für den tiefsten Valenzzustand eines Elektrons in Natrium, wenn $r_0 = r_K$ gesetzt ist. Aus Bild 4.1.12 ist zu entnehmen, daß außerhalb des Na^+-Ionenrumpfes für $r > 0{,}097$ nm (vgl. Tab. 3.1.5) die Elektronenkonzentration nahezu konstant ist. Eine starke Ortsabhängigkeit der **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** tritt nur in der Nähe des Kernes auf.

In Bild 4.1.13 ist die als Eigenwert der SCHRÖDINGER-Gleichung für $\boldsymbol{k}_A = 0$ sich ergebende **Bindungsenergie** $W = W(r_0)$ dargestellt, wenn für den Radius r_0 in (10) bzw. (11) verschiedene Werte eingesetzt werden.

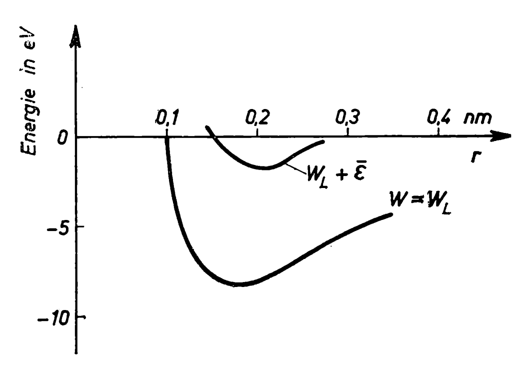


Bild 4.1.13. Energiefunktionen $W = W_L$ und $W_L + \bar{\varepsilon}$ für Natrium ($\bar{\varepsilon}$ mittlere Bewegungsenergie nach 3.3.3./15)

Wie in den folgenden Abschnitten 4.2 und 4.3 gezeigt wird, entspricht $\boldsymbol{k}_A = 0$ dem unteren Rand eines Energiebandes. Für den unteren Rand des Bandes freibeweglicher Elektronen schreiben wir im folgenden $W = W_L$. Addiert man zu $W = W_L$ die mittlere Energie $\bar{\varepsilon}$ der Elektronen nach (3.3.3./15) und (3.3./6), so ergibt sich in Bild 4.1.13 die Kurve $W = W_L + \bar{\varepsilon}$. Ihr Minimum wird bei Natrium für $r_0 = 0{,}22$ nm angenommen. Das ist genau der Wert, den man erhält, wenn die W-S-Zelle durch eine Kugel gleichen Volumens genähert wird:

$$r_K = \sqrt[3]{\frac{3}{8\pi}}\, 0{,}452 \text{ nm} = 0{,}22 \text{ nm}.$$

Bei der Berechnung von $\bar{\varepsilon}$ ist zu berücksichtigen, daß mit r_0 auch N veränderlich ist.
Bestimmt man ψ und W aus der SCHRÖDINGER-Gleichung für $k_A \neq 0$, so ergibt sich für die Energie der Elektronen bei kleinen Werten k_A ein Ausdruck der Form

$$W = W_L + \frac{\hbar^2 k_A{}^2}{2m}. \tag{16}$$

Die als Proportionalitätsfaktor auftretende Größe m kennzeichnet die effektive Elektronenmasse. Sie weicht im allgemeinen von m_e ab.



Aufgaben

A 4.1.1. Bestimmen Sie nach dem eindimensionalen Potentialmodell

$$U = U_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(z - na), \quad U_0 < 0 \tag{1}$$

die Grenzen des ersten und des zweiten Energiebandes in Kupfer (Gitterkonstante $a = 0{,}361$ nm).

Die Stärke des δ-Potentials ist durch

$$\int\limits_{-a/2}^{+a/2} U \,\mathrm{d}z = -1{,}5 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{eV\,m} \tag{2}$$

gegeben.

A 4.1.2. Berechnen Sie nach dem eindimensionalen Potentialmodell die ersten beiden Energiebänder, wenn man $a = 0{,}5$ nm,

$$\int\limits_{-a/2}^{a/2} U \,\mathrm{d}z = -50 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{eV\,m} \tag{1}$$

annimmt. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit denen zu A 4.1.1.

A 4.1.3. Wie wirkt sich in A 4.1.1 die Vorzeichenumkehr von U_0 in bezug auf die Energiebänder aus?

A 4.1.4. Berechnen Sie den FOURIER-Koeffizienten U_{111} für Silber und geben Sie den hierbei zu verwendenden Atomformfaktor an (Werte nach Tab. 1.1.1 und Tab. 4.1.2).

A 4.1.5. Berechnen Sie den Atomformfaktor F zur Bestimmung des FOURIER-Koeffizienten U_{122} für Wolfram.

A 4.1.6. Zur Abschätzung des konstanten Summanden U_0 in der FOURIER-Entwicklung des Elektronenpotentials benutzt man die aus der Theorie magnetischer Eigenschaften fester Körper sich ergebende Formel für die auf die Volumeneinheit bezogene diamagnetische Suszeptibilität

$$\varkappa = \frac{\mu_0 Z e^2 \overline{\boldsymbol{r}^2}}{24\pi\Omega_0 m_e}. \tag{1}$$

Darin gibt $\boldsymbol{r}$ den Ortsvektor des Elektrons im direkten Raum an, μ_0 die magnetische Feldkonstante. Bei der Aufstellung der Gleichung für das Elektronenpotential kann in erster Näherung angenommen werden, daß sich sämtliche Z Elektronen des Atoms im Abstand r_0 vom Atomkern befinden. U_0 folgt, indem über die Energiedichteverteilung einer Elementarzelle integriert wird. Die quantenmechanische Verteilung der Elektronen läßt sich erfassen, indem r_0 als Mittelwert betrachtet wird, der mit dem Volumen Ω_0 einer Elementarzelle des Kristalls zusammenhängt.

Leiten Sie auf Grund dieser Überlegungen die Verknüpfung des konstanten Potentialanteils U_0 mit der magnetischen Suszeptibilität ab.

A 4.1.7. Bestimmen Sie aus der diamagnetischen Suszeptibilität $\varkappa = 10^{-6}$ den konstanten Anteil in der FOURIER-Entwicklung des Potentials.

A 4.1.8. Geben Sie den Radius der Elementarzelle bei der Anwendung des WIGNER-SEITZ-Verfahrens auf Kalium an (vgl. Tab. 1.1.1).

A 4.1.9. Nach der WIGNER-SEITZ-Methode besteht für die Oberfläche der durch eine Kugel genäherten W-S-Zelle die Randbedingung

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{r=r_K} = 0. \tag{1}$$

Im Gegensatz dazu lautet die Randbedingung für das Elektron des Wasserstoffatoms

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{r\to\infty} = 0. \tag{2}$$

Zeigen Sie an Hand der Wellengleichung des harmonischen Oszillators

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dr^2}+\frac{m\omega_0^2}{2}r^2\psi=W\psi, \tag{3}$$

daß durch die Randbedingung (1) der Eigenwert W abgesenkt wird. Betrachten Sie speziell

$$r_K=\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}. \tag{4}$$

Die Potenzreihe zur Lösung der Randbedingung (1) ist bis zur vierten Potenz zu entwickeln. Bei der Randbedingung (2) kann die Lösung

$$\psi=e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_0}r^2} \tag{5}$$

zugrunde gelegt werden.

A 4.1.10. Geben Sie die Bedingungsgleichung dafür an, daß der Bildpunkt eines Vektors $\boldsymbol{k}_A$ innerhalb der ersten Brillouin-Zone, also auf keiner ihrer Begrenzungen liegt.

4.2. Festkörpereigenschaften auf Grund der periodischen Grenzbedingungen und des Bloch-Theorems

E Einführung

Besetzung der Energiebänder — Valenzband, Leitungsband, Energielücke

Die Elektronen im Feld des Kristallgitters repräsentieren ein **Quantensystem.** Das aus nur einem Elektron bestehende Quantensystem, z. B. das den Atomkern umkreisende Elektron des Wasserstoffatoms, weist ein Spektrum diskreter Energie-

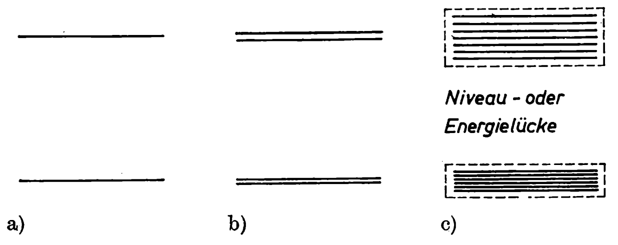


Bild 4.2.1. a) Energieniveaulinien bei einem Quantensystem aus einem Elektron, b) Aufspaltung der Energieniveaus bei einem Quantensystem aus zwei Elektronen, c) Energiebänder bei einem Vielteilchen-System

zustände auf (vgl. Bild 4.2.1a). Bei einem aus zwei Elektronen bestehenden Quantensystem, z. B. bei den beiden Elektronen des Heliumatoms, sind die diskreten Energiezustände in je zwei dicht beieinanderliegende Niveaulinien aufgespalten (vgl. Bild 4.2.1b). Das von den Elektronen der N Atome des Kristalls gebildete Quanten-

system spaltet nach Bild 4.2.10 in N nahe benachbarte Energieniveaus auf. Ein derartiges System von Energieniveaus wird als **Energieband** bezeichnet.
Jeder Quantenzustand kann nach der FERMI-DIRAC-Statistik oder dem PAULI-Prinzip nur von einem Elektron besetzt sein. Da zu jedem Energieniveau zwei Spinzustände gehören, ist somit jede Energieniveaulinie von zwei, jedes Energieband von $2N$ Elektronen zu besetzen. Die Anzahl der Elektronenplätze in einem Energieband ist somit begrenzt.

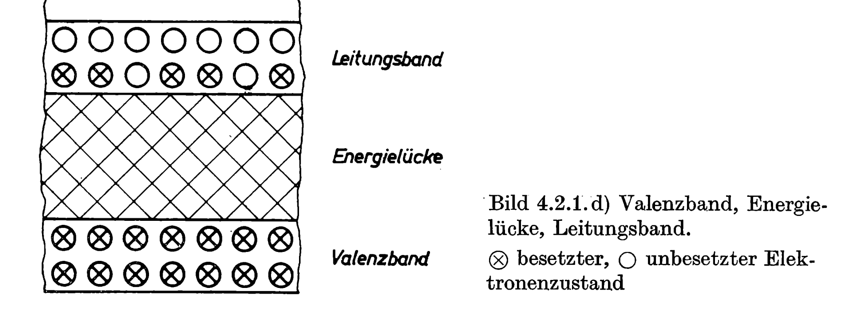


Bild 4.2.1. d) Valenzband, Energielücke, Leitungsband.
⊗ besetzter, ○ unbesetzter Elektronenzustand

Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ werden die Energiezustände von unten beginnend lückenlos nach oben besetzt. Das höchste für $T = 0$ vollständig mit Elektronen besetzte Energieband heißt das **Valenzband.** Über dem Valenzband befindet sich das **Leitungsband**, kurz auch als Leitband bezeichnet. Es kann teilweise mit Elektronen besetzt oder leer sein. Valenzband und Leitungsband sind voneinander durch eine **Energielücke** getrennt (vgl. Bild 4.2.1d). Ihre Breite ΔW ist von maßgeblicher Bedeutung für die elektrischen und optischen Eigenschaften des Festkörpers. In speziellen Fällen können das Valenz- und das Leitungsband überlappen.

Defektelektronen

Ein Quantenzustand kann nach der FERMI-DIRAC-Statistik entweder einfach besetzt oder unbesetzt sein. Das Energieband läßt sich daher durch Angabe der besetzten oder der unbesetzten Zustände beschreiben. Sind in einem Band nur wenige Plätze unbesetzt, z. B. im Valenzband für $T > 0$, so ist es zweckmäßig, die unbesetzten Zustände als Quasiteilchen einzuführen. Unbesetzte Quantenzustände der Elektronen heißen **Defektelektronen.** Ebenso wie den Elektronen ist ihnen eine effektive Masse zuzuordnen.
Werden in einem Festkörper Elektronen und Defektelektronen unabhängig voneinander betrachtet, so gehören sie verschiedenen Energiebändern an. Ihre effektiven Massen weichen daher in der Regel voneinander ab.
Bild 4.2.2 zeigt Elektronen im Leitungsband, Defektelektronen im Valenzband.
Im folgenden wird die Theorie über die Eigenschaften der Elektronen in den Energiebändern und über ihre Besetzung näher ausgeführt.

Energie der Elektronen im Leitungsband nach dem Bloch-Theorem

Das Verhalten freier Elektronen, die keinen äußeren Kräften unterliegen, wird durch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} \triangle\psi + W\psi = 0 \tag{1a}$$

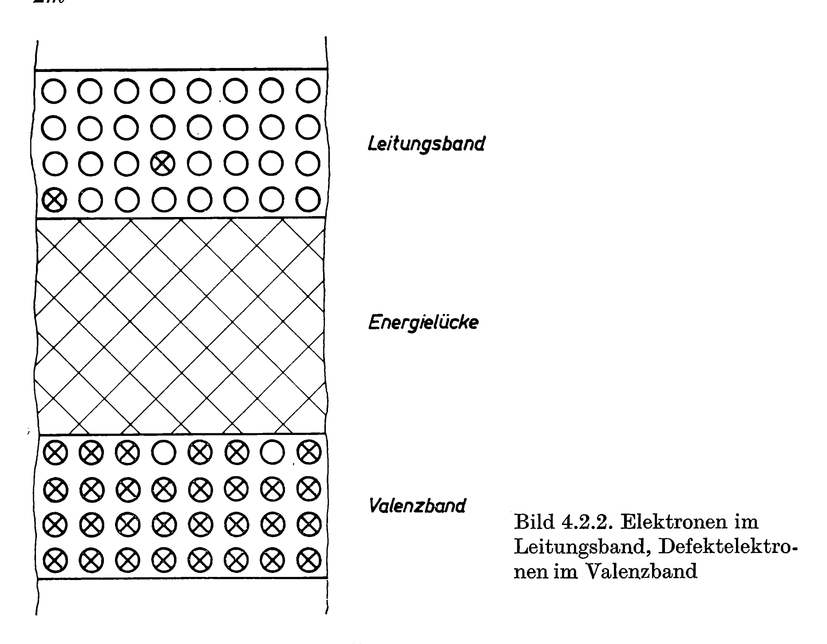


Bild 4.2.2. Elektronen im Leitungsband, Defektelektronen im Valenzband

bestimmt. Ihre Lösung kann zeitlich als Überlagerung ebener Wellen

$$\psi = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{2a}$$

geschrieben werden. Sie heißen **de-Brogliesche Wellen.** $\boldsymbol{k}$ gibt ihren Wellenzahlvektor, ω ihre Kreisfrequenz an. Zwischen diesen Größen und der Energie W sowie dem Impuls $\boldsymbol{p}$ des Elektrons bestehen die **de-Broglieschen Gleichungen**

$$W = \hbar\omega, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{3a}$$

Für das periodische Feld mit dem Potential $U(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})$ gilt nach (4.1./3) die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} \triangle\psi + [W - U(\boldsymbol{r})]\,\psi = 0. \tag{1}$$

Ihre Lösung setzt sich aus der Überlagerung von **Bloch-Wellen** zusammen. Berücksichtigt man die Zeitabhängigkeit in der Form $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$, so erhält man nach (4.1./5) für die BLOCH-Wellen

$$\psi = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\varphi(r). \tag{2}$$

Aus dem Vergleich der Lösungsfunktionen (2) und (2a) folgt, daß der periodisch veränderliche Faktor $\varphi(\boldsymbol{r})$ den konstanten Wert eins annimmt, wenn (1) in (1a) übergeht bzw. das periodisch veränderliche Potential $U(\boldsymbol{r})$ verschwindend klein wird:

$$\varphi(\boldsymbol{r}) \to 1 \quad \text{für} \quad U(\boldsymbol{r}) \to 0. \tag{4}$$

Elektronen im Festkörper, die eine im Vergleich zum periodischen Potential große Energie W besitzen, verhalten sich daher im Kristall genähert wie freie Elektronen. Sie werden als quasifrei bezeichnet.
Aus dem Vergleich von (2) und (2a) folgt, daß bei quasifreien Elektronen im Kristall der Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ an die Stelle des Wellenzahlvektors $\boldsymbol{k}$ freier Teilchen tritt. Energie W und Impuls $\boldsymbol{p}$ quasifreier Teilchen sind daher, wie aus dem Vergleich mit (3a) hervorgeht, mit der Frequenz ω und dem Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ der Bloch-Wellen durch

$$\boxed{W = W_0 + \hbar\omega, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}} \tag{3}$$

verknüpft (**Bloch-Theorem**).
Aus (3) folgt als Beziehung zwischen W und $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$

$$W = W_0 + \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} = W_0 + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}{}^2}{2m}. \tag{5}$$

Nach dem Bloch-Theorem sind die Flächen gleicher Energie im $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$-Raum Kugeln. Sie heißen **Fermi-Kugeln.**
Der vom Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ abhängige Anteil der Energie W wird im folgenden mit ε bezeichnet. Nach dem Bloch-Theorem ist also

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}{}^2}{2m}. \tag{6}$$

Die Masse m der quasifreien Teilchen weicht von der Elektronenmasse m_{e} ab. Sie ist im allgemeinen nicht nur von der Gitterstruktur, sondern auch von der Bewegungsrichtung und von der Stellung des Elektrons im Bändermodell der Energie abhängig (vgl. 4.2.5. und 4.2.6.). Im Gültigkeitsbereich des Bloch-Theorems kann mit einer nur von der Gitterstruktur abhängigen **effektiven Masse** m gerechnet werden, für die Werte in Tabelle 3.3.2 zusammengestellt sind.
Nach dem Bloch-Theorem ergibt sich aus (6)

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}} = \frac{\hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}}{m}. \tag{7}$$

Wird hierin der Impuls nach der zweiten Gleichung (3) eingesetzt und nach diesem aufgelöst, so folgt

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} = m\hbar\,\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}} = \frac{m}{\hbar}\,\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}} W \tag{8}$$

bzw. nach Division durch die effektive Masse

$$\boxed{\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}_A} W = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{d\boldsymbol{k}_A}}. \tag{9}$$

Gleichung (9) hat allgemeine Gültigkeit für beliebige Energiefunktionen $W = W(\boldsymbol{k}_A)$ bzw. $\varepsilon = \varepsilon(\boldsymbol{k}_A)$. Sie ist nicht nur auf kugelförmige Energieflächen beschränkt (vgl. A 4.2.14).
Die maximale Elektronenenergie für $T = 0$ ist nach (3.3/6) und (3.3./22) durch die FERMI-Kante $\zeta_0 = \varepsilon_F$ bestimmt. Für den größtmöglichen Wert des Ausbreitungsvektors am absoluten Nullpunkt erhält man daraus nach dem BLOCH-Theorem

$$k_F = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}}. \tag{10}$$

Die zugeordnete Grenze der Elektronengeschwindigkeit ist nach (9)

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}. \tag{11}$$

Ferner definiert man

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k}, \tag{12}$$

wobei k die BOLTZMANN-Konstante angibt. T_F kennzeichnet die Temperatur, von der an nach der BOLTZMANN-Statistik gerechnet werden kann.

Beispiel 4.2.1. $\boldsymbol{k_F}$, $\boldsymbol{v_F}$, $\boldsymbol{T_F}$ für Kupfer

Für Kupfer erhält man mit $\varepsilon_F = \zeta_0 = 4{,}7$ eV nach Beispiel 3.3.1 aus (10) bis (12)

$$k_F = \sqrt{\frac{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 4{,}7 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{0{,}67 \cdot (1{,}05 \cdot 10^{-34})^2}}\ \mathrm{m^{-1}} = 1{,}36 \cdot 10^{10}\ \mathrm{m^{-1}},$$

$$v_F = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 1{,}36 \cdot 10^{10} \cdot 0{,}67}{9{,}11 \cdot 10^{-31}}\ \mathrm{m\,s^{-1}} = 1{,}05 \cdot 10^6\ \mathrm{m\,s^{-1}},$$

$$T_F = \frac{4{,}7 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}}\ \mathrm{K} = 54500\ \mathrm{K}.$$

Das BLOCH-Theorem ist besonders bei Metallen im unteren Teil des Leitbandes gut erfüllt. Die konstante Energie W_0 nach (5) kann hier mit der unteren Kante W_L des Leitbandes identifiziert werden, so daß ε die Energie oberhalb W_L kennzeichnet. Nach oben hin verschlechtert sich die Übereinstimmung auf Grund des Verhaltens der Energiefunktion $W = W(\boldsymbol{k}_A)$. Nach dem eindimensionalen Modell des Festkörpers müßte sich an der oberen Bandkante ergeben:

$$v_{\text{obere Bandkante}} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dW}{d\boldsymbol{k}_A}\right)_{\text{obere Bandkante}} = 0 \tag{13}$$

(vgl. 4.2.5.), während nach dem BLOCH-Theorem die Elektronengeschwindigkeit mit zunehmender Höhe im Band ständig ansteigt. Da jedoch die oberen Bereiche des Leitbandes unbesetzt oder nur wenig besetzt sind, fällt diese Abweichung physikalisch kaum ins Gewicht.
Das FERMI-Potential ζ (identisch mit dem Chemischen Potential bzw. mit der Freien Enthalpie je Teilchen) wird bei den Metallelektronen auf die untere Kante W_L bzw. W_0 des Leitbandes bezogen. Die FERMI-Kante ζ_0, die nach 3.3. mit der Grenzenergie ε_F identisch ist, kennzeichnet also für den absoluten Nullpunkt $T = 0$ das Niveau des FERMI-Potentials oberhalb der unteren Leitbandkante.

Periodische Grenzbedingungen

Ein Festkörper besitzt endliche Abmessungen. Die BLOCH-Wellen (4.1./5) als Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (4.1./3) mit periodischem Potential $U(r)$ können daher nicht über den unendlichen Raum erstreckt werden. Um das theoretische Modell an

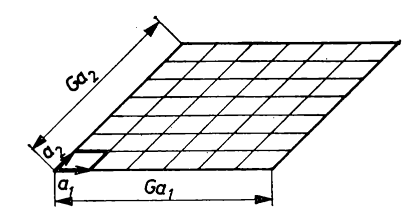


Bild 4.2.3. Periodizitätsbedingung nach BORN und v. KARMAN

die physikalische Realität anzupassen, denkt man sich nach BORN und v. KARMAN den vorgegebenen Kristall mit seinen Abmessungen periodisch wiederholt. An die Stelle des einzelnen Kristalls wird eine lückenlose Folge gleicher Kristalle gesetzt. Die Randbedingungen bei der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung wiederholen sich daher periodisch im unendlich ausgedehnten Raum (vgl. Bild 4.2.3).
Diese **periodische Fortsetzung der Randbedingungen** in den unendlich ausgedehnten Raum ist nicht zu verwechseln mit dem **periodischen Potential** $U(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})$, das unabhängig von den periodischen Randbedingungen besteht. Die periodischen Randbedingungen stellen eine zusätzliche Annahme zum periodischen Potential dar. Sie werden eingeführt, um leicht überschaubare Lösungen für die SCHRÖDINGER-Gleichung zu erhalten.
Voraussetzung für die Einführung periodischer Randbedingungen ist, daß bereits in der Periodizität des Ausgangskristalls keine Störungen auftreten und daß von Oberflächeneffekten abgesehen werden kann. Unter diesen Bedingungen ist die Form des Ausgangskristalls unwesentlich.
Am zweckmäßigsten definiert man den Ausgangskristall bzw. das **Grundgebiet** Ω durch gleichmäßige Vergrößerung einer Elementarzelle Ω_0 um den Faktor G. Bezeichnen also $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ die Basisvektoren des Kristallgitters, so wird das Grundgebiet Ω durch die Vektoren $G\boldsymbol{a}_1$, $G\boldsymbol{a}_2$, $G\boldsymbol{a}_3$ festgelegt:

$$\boxed{\Omega = G^3 \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3 = G^3 \Omega_0 = N \Omega_0} \tag{14}$$

N gibt die Anzahl der Elementarzellen des Grundgebietes an.

Mit der periodischen Fortsetzung des Kristalls muß auch die Lösungsfunktion der SCHRÖDINGER-Gleichung einschließlich ihrer Phase periodisch sein:

$$\psi(\boldsymbol{r} + n_1 G\boldsymbol{a}_1 + n_2 G\boldsymbol{a}_2 + n_3 G\boldsymbol{a}_3) = \psi(\boldsymbol{r}), \tag{15}$$

$$(n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots).$$

P **Probleme**

4.2.1. Periodizitätsbedingung nach Born und v. Karman

Nach BORN und v. KARMAN wird für jede vom Ortsvektor $\boldsymbol{r}$ abhängige Wellenfunktion $\psi = \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A)$ die Periodizitätsbedingung

$$\psi(\boldsymbol{r} + G\boldsymbol{R}) = \psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

gestellt. Untersuchen Sie die Bedeutung der Periodizitätsbedingung (1) speziell für die Funktion

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_A \cdot \boldsymbol{r}} \tag{2}$$

und bestimmen Sie die Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$, die die Periodizitätsbedingung (1) befriedigen. Welche Bildpunkte des Ausbreitungsvektors erhält man für den reduzierten Bereich bei einem Kristallwürfel aus Wolfram mit 1 mm Kantenlänge? Die Gitterkonstante des Wolframs (krz-Gitter) hat die Größe $a = 0{,}316$ nm.

Lösung:

Soll die Beziehung

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_A \cdot (\boldsymbol{r} + G\boldsymbol{R})} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_A \cdot \boldsymbol{r}} \tag{3}$$

erfüllt sein, so muß

$$G\boldsymbol{k}_A \cdot \boldsymbol{R} = 2m\pi \qquad (m = 0, \pm 1, \ldots) \tag{4}$$

sein. Wir setzen den Periodenvektor $\boldsymbol{R}$ nach (1.1./1)

$$\boldsymbol{R} = \sum_{i=1}^{3} n_i \boldsymbol{a}_i \qquad (n_i \text{ ganze Zahlen})$$

in (4) ein und erhalten für die Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$ die Bedingungsgleichung

$$G \sum_{i=1}^{3} n_i \boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{k}_A = 2m\pi. \tag{5}$$

Aus der Definitionsgleichung der Basisvektoren des reziproken Gitters

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

nach (1.1./7) folgt, daß für $G\boldsymbol{k}_A$ sämtliche Punkte $\boldsymbol{b}$ des reziproken Gitters

$$G\boldsymbol{k}_A = \boldsymbol{b} = \sum_{j=1}^{3} m_j \boldsymbol{b}_j \qquad (m_j = 0, \pm 1, \ldots) \tag{6}$$

eingesetzt werden können. Man erhält somit als Lösung der Gleichung (5) für die möglichen Ausbreitungsvektoren die Darstellung

$$\boxed{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} = \frac{\boldsymbol{b}}{G} = \sum_{j=1}^{3} \frac{m_j \boldsymbol{b}_j}{G}}. \tag{7}$$

Da G zwar eine sehr große, aber endliche Zahl ist, kann $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ nicht stetig verändert werden, sondern ist durch einen **diskreten** Wertebereich gekennzeichnet. Ausgedrückt durch die Komponenten in Richtung der Basisvektoren $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$, erhält man für den Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ die Darstellung

$$\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} = \frac{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} \cdot \boldsymbol{a}_1}{2\pi} \boldsymbol{b}_1 + \frac{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} \cdot \boldsymbol{a}_2}{2\pi} \boldsymbol{b}_2 + \frac{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} \cdot \boldsymbol{a}_3}{2\pi} \boldsymbol{b}_3. \tag{8}$$

Sie geht in (7) über, wenn man $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} = \dfrac{\boldsymbol{b}}{G}$ einsetzt und (1.1./6) berücksichtigt. Die Punkte des reduzierten Bereiches sind entsprechend der Definition in Abschnitt 4.1. durch

$$-\frac{1}{2} < \frac{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} \cdot \boldsymbol{a}_j}{2\pi} \leqq +\frac{1}{2} \qquad (j = 1, 2, 3) \tag{9}$$

festgelegt. Setzt man hierin $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ gemäß (7) ein, so ergibt sich für die Komponenten des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ die folgende Intervallabgrenzung:

$$-\frac{1}{2} < \frac{m_j}{G} \leqq +\frac{1}{2} \qquad (j = 1, 2, 3). \tag{10}$$

In die erste Brillouin-Zone bzw. in den reduzierten Bereich entfallen daher genau G verschiedene Werte m_1, G verschiedene Werte m_2, G verschiedene Werte m_3. In Richtung $\boldsymbol{b}_j$ $(j = 1, 2, 3)$ fortschreitend, erhält man für den Abstand zweier benachbarter Punkte

$$\boxed{\frac{b_j}{G} = \frac{2\pi}{a_j G} = \frac{2\pi}{L_j}}. \tag{11}$$

Dabei bedeutet L_j die Länge des Grundgebietes Ω in Richtung des Basisvektors $\boldsymbol{a}_j$ $(j = 1, 2, 3)$.
Im Falle $G = 1$ liegt nur der durch $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ bestimmte Punkt innerhalb des reduzierten Bereiches, und man hat $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}} = 0$ zu setzen. Für $G = 2$ wird (10) durch $m_j = 0$ und $m_j = 1$ $(j = 1, 2, 3)$ erfüllt. Man erhält also acht Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ mit Bildpunkten im reduzierten Bereich.
Werden Kristallwürfel mit dem Volumen V aneinandergereiht, so ist der Periodenfaktor durch

$$G = \sqrt[3]{\frac{V}{\Omega_0}}$$

bestimmt. Der Elementarwürfel des krz-Gitters enthält, vgl. 1.1.2., zwei Kristallbausteine, so daß $2\Omega_0 = a^3$ gilt. Wir erhalten daher

$$G = \sqrt{\frac{2V}{a^3}},$$

mit den vorgegebenen Werten

$$G = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-9}}{(0{,}316 \cdot 10^{-9})^3}} = 3{,}99 \cdot 10^6.$$

In einen reduzierten Bereich nichtäquivalenter Punkte fallen somit

$$N = G^3 = (3{,}99 \cdot 10^6) = 6{,}34 \cdot 10^{19}$$

Bildpunkte des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$. Sie erzeugen eine Feingitterstruktur nach Bild 4.2.4.

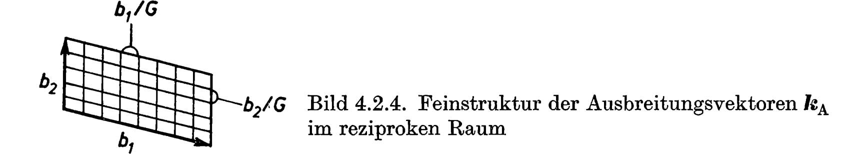


Bild 4.2.4. Feinstruktur der Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ im reziproken Raum

4.2.2.* Normierung und Orthogonalität der Bloch-Wellen

Die Bloch-Wellen nach (4.1./5) sind mit einer Konstanten behaftet, die durch Normierung festzulegen ist:

$$\psi = \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) = A_n \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}\cdot\boldsymbol{r}} \varphi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}). \tag{1}$$

In der Quantentheorie der Festkörper wird ψ über das Grundgebiet Ω, φ dagegen über die Elementarzelle Ω_0 normiert. Berechnen Sie die Normierungskonstante und weisen Sie die Orthogonalität der Bloch-Wellen nach.

Lösung:

Nach Festlegung muß

$$\int_{\Omega_0} \varphi^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \, \varphi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \, \mathrm{d}V = 1, \tag{2}$$

dagegen

$$\int_{\Omega} \psi^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \, \psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \, \mathrm{d}V = 1 \tag{3}$$

gelten. Hieraus folgt für die Konstanten $A = A_n$

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{4}$$

Die normierte Bloch-Welle (1) lautet somit

$$\psi = \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}\cdot\boldsymbol{r}} \varphi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}). \tag{5}$$

Unterscheiden sich zwei Bloch-Wellen

$$\psi = \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \tag{6}$$

in wenigstens einem der beiden Quantenparameter n und $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$, so sind sie orthogonal. Der Beweis für die Orthogonalität wird mit Hilfe der periodischen Grenzbedingungen geführt.
Multipliziert man die Schrödinger-Gleichung (4.1./3) für $\psi = \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$ von links mit $\psi^*_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')$ so entsteht

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi^*_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}') \, \triangle\psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) + U(\boldsymbol{r}) \, \psi^*_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}') \, \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) = W_n(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \, \psi^*_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}') \, \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{A}). \tag{7}$$

In gleicher Weise kann die konjugiert komplexe SCHRÖDINGER-Gleichung für $\psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A')$ mit $\psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A)$ multipliziert werden. Subtrahiert man die entstehende Gleichung von (7) und integriert über das Grundgebiet, so entsteht

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int_\Omega [\psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A') \triangle\psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) - \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \triangle\psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A')] \, dV$$
$$= [W_n(\boldsymbol{k}_A) - W_{n'}(\boldsymbol{k}_A')] \int_\Omega \psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A') \, \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \, dV. \tag{8}$$

Nach dem GREENschen Satz gilt für zwei Funktionen ψ_1 und ψ_2

$$\int_\Omega (\psi_1 \triangle\psi_2 - \psi_2 \triangle\psi_1) \, dV = \oint_{O(\Omega)} (\psi_1 \operatorname{grad} \psi_2 - \psi_2 \operatorname{grad} \psi_1) \cdot d\boldsymbol{A}, \tag{9}$$

wobei $O(\Omega)$ die Oberfläche des Volumens V kennzeichnet und $d\boldsymbol{A}$ aus Ω herausweist. Das erste Integral in (8) kann daher in ein Oberflächenintegral umgeformt werden:

$$J_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{O(\Omega)} [\psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A') \operatorname{grad} \psi_n(\boldsymbol{k}_A) - \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \operatorname{grad} \psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A')] \cdot d\boldsymbol{A}. \tag{10}$$

Die periodischen Grenzbedingungen bewirken, daß sowohl ψ als auch $\operatorname{grad} \psi$ in zwei einander entsprechenden Punkten der Oberfläche die gleichen Werte annehmen, während die Oberflächenvektoren in den beiden einander entsprechenden Punkten entgegengerichtet sind. Daher verschwindet das Oberflächenintegral. $W_n(\boldsymbol{k}_A)$ und $W_{n'}(\boldsymbol{k}_A')$ sind nach Voraussetzung wegen der verschiedenen Quantenparameter voneinander verschieden. Es folgt daher im Zusammenhang mit der Normierungsgleichung (3)

$$\int_\Omega \psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A') \, \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \, dV = \delta_{n',\boldsymbol{k}_A';n,\boldsymbol{k}_A}, \tag{11}$$

wobei $\delta_{n',\boldsymbol{k}_A';n,\boldsymbol{k}_A}$ das KRONECKER-Symbol bedeutet. Damit ist die Orthogonalität der BLOCH-Wellen $\psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A)$ mit verschiedenen Quantenparametern n oder $\boldsymbol{k}_A$ nachgewiesen.
Für die Funktionen $\psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A)$ ergibt sich bei gleichen Werten $\boldsymbol{k}_A$ auf Grund der aus (2) und (4) hervorgehenden Beziehung

$$\varphi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \, \varphi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) = N\psi_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \, \psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A). \tag{12}$$

Es gilt daher

$$\int_{\Omega_0} \varphi_{n'}^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \, \varphi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) \, dV = \delta_{n';n}. \tag{13}$$

4.2.3. Eindimensionales Modell für die Anzahl der Quantenzustände in einem Energieband

Das eindimensionale Modell des Kristalls baut diesen aus Gitterpunkten auf, die im Abstand a aufeinander folgen.
Die endliche Ausdehnung des Kristalls wird wie beim dreidimensionalen Modell berücksichtigt, indem sich die Randbedingungen nach Durchlaufen der Strecke L periodisch wiederholen.
Leiten Sie im Zusammenhang mit dem PAULI-Prinzip die Anzahl der Quantenzustände in einem Energieband ab, und untersuchen Sie die Besetzung der Leitungsbänder nach Tabelle 2.1.6 von Silber, Diamant, Magnesium und Neon für den absoluten Nullpunkt der Temperatur.

Lösung:

Die Länge L des Kristalls ist ein Vielfaches der Länge a einer Gitterzelle:

$$L = Na. \tag{1}$$

Dabei gilt $L \gg a$ bzw. $N \gg 1$.
Nach (4.2.1./7) sind die zulässigen Werte des eindimensionalen Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ daher durch

$$k_\mathrm{A} = n\,\frac{2\pi}{L} = n\,\frac{2\pi}{Na} \quad (n = 0, \pm 1, \ldots) \tag{2}$$

gegeben. Eine Gesamtheit nichtäquivalenter Punkte wird nach (4.1./10) durch den reduzierten Bereich

$$-\frac{\pi}{a} < k_\mathrm{A} \leqq \frac{\pi}{a} \tag{3}$$

erfaßt. In den Bereich (3) fallen sämtliche Wellenzahlen k_A nach (2), deren Laufzahlen n im Intervall

$$-\frac{N}{2} < n \leqq +\frac{N}{2} \tag{4}$$

liegen. Das sind genau N Wellenzahlen. Jede Elementarzelle trägt somit zu einem Energieband genau einen Wert der Wellenzahl k_A bei.
Berücksichtigt man, daß jeder durch eine Quantenzahl n gekennzeichnete Zustand infolge der beiden möglichen Spinstellungen $s = +\frac{1}{2}$, $s = -\frac{1}{2}$ in zwei Quantenzustände aufspaltet, so entfallen also $2N$ unabhängige Quantenzustände auf jedes Energieband.
Ein Silberatom enthält nach Tab. 2.1.6. in der äußersten Schale ein Elektron. Die N Bausteine eines Kristallgitters aus Silberatomen liefern N Elektronen für das höchste Energieband. Da in diesem $2N$ Quantenzustände besetzt werden können, ist es somit am absoluten Nullpunkt der Temperatur nur halb besetzt.
Magnesium und Diamant enthalten dagegen je Atom zwei Elektronen in der äußersten Bahn. Ihre höchsten Energiebänder sind daher für $T = 0$ voll besetzt, sofern sie sich nicht überlappen. Neon mit sechs Elektronen in der äußersten Schale füllt drei Energiebänder vollständig aus.

4.2.4. Leiter und Isolatoren

Bestimmen Sie den Beitrag der einzelnen voll- oder teilbesetzten Bänder zur meßbaren Driftbewegung der Elektronen nach 3.3. beim Anlegen eines äußeren Feldes. Untersuchen Sie auf Grund der Angaben nach Tab. 2.1.6 über die Besetzung der Energiebänder die elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften von Silber, Aluminium, Kupfer, Diamant, Germanium, Silizium, Beryllium, Magnesium.

Lösung:

Für die Geschwindigkeit der Elektronen im Energieband gilt allgemein Gleichung (4.2./9):

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\,\mathrm{grad}_{\,\boldsymbol{k}_\mathrm{A}} W = \frac{1}{\hbar}\,\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}. \tag{1}$$

Durch die Gestalt der Energiefläche $W = W_n(\boldsymbol{k}_\mathrm{A})$ wird die Geschwindigkeit der Elektronen für eine bestimmte Stelle des Bandes vollständig bestimmt. Nur wenn die Energieflächen im rezi-

proken Raum Kugeln sind, wenn also eine Darstellung nach (4.2./6) gilt, ist die Geschwindigkeit nach allen Raumrichtungen gleich.

Nach (4.1./16b) ist die Elektronenenergie $W = W(\boldsymbol{k}_A)$ eine **gerade Funktion.** Ihre FOURIER-Entwicklung ergibt nur Cosinusglieder. Die Energiezustände sind im reziproken Raum symmetrisch zu $\boldsymbol{k}_A = 0$ verteilt und gleichmäßig dicht. Zu jeder Elektronengeschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ existiert daher gemäß

$$\frac{\partial W}{\partial(-k_{Ai})} = -\frac{\partial W}{\partial k_{Ai}} \tag{2}$$

im betrachteten Energieband eine Elektronengeschwindigkeit $-\boldsymbol{v}$. Integriert man über sämtliche Geschwindigkeitszustände eines vollbesetzten Energiebandes, so heben sich die positiven gegen die negativen Geschwindigkeitskomponenten heraus. Es ergibt sich der Wert Null. Damit folgt auch als Mittelwert der Geschwindigkeit aller Elektronen eines vollbesetzten Energiebandes der Wert Null:

$$\boxed{(\bar{v})_{\text{vollbesetztes Band}} = 0}. \tag{3}$$

Die Symmetrie der Energiefunktion $W = W(\boldsymbol{k}_A)$ bezüglich des Zustandes $\boldsymbol{k}_A = 0$ führt dazu, daß zu einem vorgegebenem Wert W die Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$ und $-\boldsymbol{k}_A$ gleichwahrscheinlich sind. Auch ein nur teilweise besetztes Energieband weist eine zu $\boldsymbol{v} = 0$ symmetrische Besetzung mit Elektronen auf, sofern keine äußeren Störungen erfolgen. Bei der Integration über sämtliche Elektronengeschwindigkeiten in einem **teilweise besetzten,** von außen nicht gestörten Energieband muß sich daher ebenfalls der Wert Null ergeben.

Beim Anlegen einer **äußeren Spannung** werden die Elektronen durch das Einwirken des elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$ beschleunigt und verändern ihre Energie. Die auf ein Elektron ausgeübte Kraft ist $\boldsymbol{F} = -e\,\boldsymbol{E}$, so daß man für die Energieänderung

$$\mathrm{d}W = \boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}\,\mathrm{d}t = -e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}\,\mathrm{d}t$$

und nach (1)

$$\mathrm{d}W = -\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_A}\,\mathrm{d}t \tag{4}$$

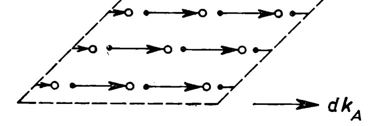


Bild 4.2.5. Verschiebung der Ausbreitungsvektoren im reduzierten Bereich durch ein äußeres Feld

erhält. Hieraus folgt als Änderung des Ausbreitungsvektors

$$\boxed{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_A = -\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{E}\,\mathrm{d}t}. \tag{5}$$

Die Einwirkung des äußeren Feldes $\boldsymbol{E}$ führt zu einer gleichmäßigen Verschiebung $\mathrm{d}W$ für alle Energiezustände bzw. $\mathrm{d}\boldsymbol{k}_A$ für alle Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$ (vgl. Bild 4.2.5). Infolge der begrenzten Stoßzeit ist $\mathrm{d}t$ begrenzt.

Durch das angelegte Feld $\boldsymbol{E}$ wird bei vollständiger Besetzung eines Energiebandes ein Teil der Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$ über die Begrenzung der Elementarzelle im reziproken Raum, z. B. über die Begrenzung des reduzierten Bereiches, hinaus verschoben. Die links hinausgeschobenen

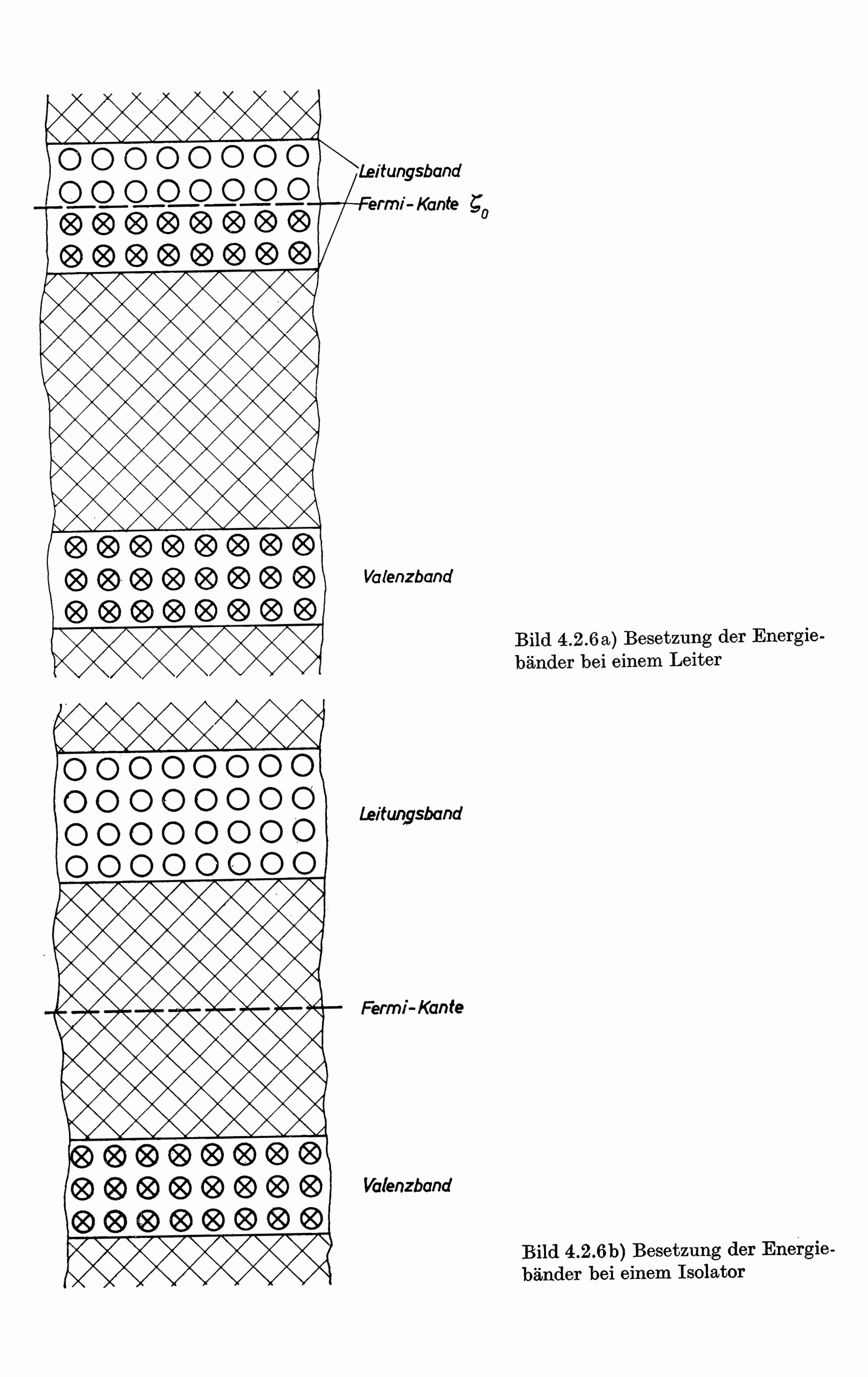


Bild 4.2.6a) Besetzung der Energiebänder bei einem Leiter

Bild 4.2.6b) Besetzung der Energiebänder bei einem Isolator

Vektoren $\boldsymbol{k}_A$ sind jedoch in den reduzierten Bereich rechts wieder einzufügen. Insgesamt ändert sich dadurch nichts an der lückenlosen und symmetrischen Verteilung.
Bei einem **vollbesetzten Energieband** liefert auf Grund dessen auch im Falle eines anliegenden Feldes $\boldsymbol{E}$ die Integration über sämtliche Zustände den Wert Null. Das vollbesetzte Energieband leistet beim Anlegen einer äußeren Spannung keinen Beitrag zum elektrischen Strom. Es ist am Ladungstransport nicht beteiligt:

$$\boxed{(\boldsymbol{j})_{\text{vollbesetztes Band}} = 0}. \tag{6}$$

Dagegen entsteht bei **unvollständig besetzten Bändern** durch die Verschiebung eine Verteilung, die bezüglich $\boldsymbol{k}_A = 0$ bzw. $\boldsymbol{v} = 0$ nicht mehr symmetrisch ist. Die Integration über alle Elektronenzustände des teilweise besetzten Bandes ergibt daher nicht mehr den Wert Null, sondern einen endlichen Wert: es fließt ein elektrischer Strom;

$$\boxed{\bar{\boldsymbol{v}}_{\substack{\text{teilbesetztes Band}\\ \boldsymbol{E}\neq 0}} \neq 0, \quad (\boldsymbol{j})_{\substack{\text{teilbesetztes Band}\\ \boldsymbol{E}\neq 0}} \neq 0} \tag{7}$$

Die Leitung des elektrischen Stromes kann nur durch unvollständig besetzte Bänder erfolgen.
Silber und ebenso **Kupfer** und **Aluminium** weisen nach Tab. 2.1.6 in ihren äußeren Bändern je Atom nur ein Elektron auf. Nach 4.2.3. ist diese Elektronenschale daher nur halb besetzt und kann somit den elektrischen Strom leiten. Silber, Kupfer und Aluminium gehören daher zu den elektrischen Leitern (vgl. Bild 4.2.6a).
Diamant, Germanium und **Silizium** weisen nach Tab. 2.1.6 und nach 4.2.3. für $T = 0$ nur vollbesetzte Energiebänder auf. Sie sind für $T = 0$ Isolatoren in Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Bild 4.2.6b).
Beryllium und **Magnesium** besitzen nach Tab. 2.1.6 und nach 4.2.3. ebenfalls nur vollbesetzte Energieschalen. Im Gegensatz zu Diamant, Germanium und Silizium zeigen sie experimentell elektrische Leitfähigkeitseigenschaften, die jedoch hinter denen von Silber, Kupfer und Aluminium zurückbleiben. Dieses Verhalten wird erst durch die genaue Berechnung der Lage ihrer höchsten Energiebänder geklärt, die sich teilweise überlappen.

4.2.5. Extremwerte der Energiefunktion

Bestimmen Sie die Maxima und Minima der Funktion $W = W(k_A)$ nach dem eindimensionalen Modell.

Lösung:

Nach (4.1.1./15) und (4.1.1./10) sowie (4.1.2./23) schreiben wir

$$\cos k_A a = f(W). \tag{1}$$

Die Bandkanten sind durch

$$(\cos k_A a)_{\text{Kante}} = \pm 1 \quad \text{bzw.} \quad (k_A)_{\text{Kante}} = \frac{n\pi}{a} \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots) \tag{2}$$

bestimmt.
Zur Ermittlung der Extremwerte differenzieren wir:

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}k_A} = \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\cos k_A a}\,\frac{\mathrm{d}f(W)}{\mathrm{d}k_A} = -\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\cos k_A a}\,a\sin k_A a. \tag{3}$$

Diese Funktion hat ihre Extremwerte für

$$(\sin k_A a)_{\text{Extr.}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad (k_A)_{\text{Extr.}} = \frac{n\pi}{a} \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \tag{4}$$

Wie aus dem Vergleich mit (2) hervorgeht, geben die Bandkanten nicht nur den größten oder kleinsten Wert der Energie innerhalb eines zulässigen Bereiches an. Sie sind gleichzeitig die Extremwerte der Funktion $W = W(k_A)$. Innerhalb eines reduzierten Bereiches

$$\frac{-\pi}{a} < k_A \leqq \frac{\pi}{a}$$

liegt ein Extremwert der Funktion $W = W(k_A)$ für

$$k_A = 0 \tag{5}$$

vor. Das steht in Übereinstimmung mit (4.1./16b), wonach $W = W(k_A)$ eine zu $k_A = 0$ symmetrische Funktion ist. Ein weiterer Extremwert ergibt sich innerhalb des reduzierten Bereiches für

$$k_A = \frac{\pi}{a}. \tag{6}$$

Dagegen ist $k_A = -\frac{\pi}{a}$ nach Definition der Ausbreitungszahl $k_A = +\frac{\pi}{a}$ zugeordnet.

Um Aufschluß über die Maxima und Minima zu erhalten, bilden wir die zweite Ableitung. Bei der Differentiation der Gleichung (3) für die Stellen $k_A = \frac{n\pi}{a}$ können wir $\sin k_A a = 0$ benutzen. Es folgt

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 W}{\mathrm{d}k_A{}^2}\right)_{k_A = \frac{n\pi}{a}} = -a^2 \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\cos k_A a} \cos k_A a. \tag{7}$$

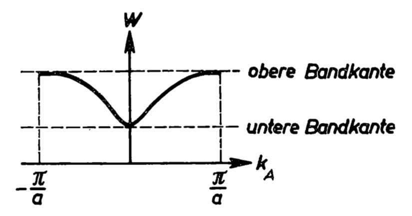


Bild 4.2.7a) $W = W(k_A)$ mit einem Minimum im Inneren des reduzierten Bereiches

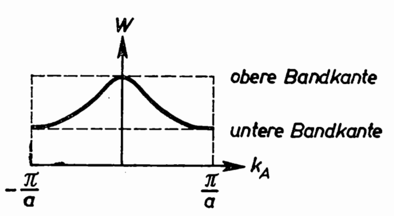


Bild 4.2.7b) $W = W(k_A)$ mit Minima an den Rändern des reduzierten Bereiches

$k_A = 0$ bedeutet $\cos k_A a = +1$. Ist die untere Kante eines Energiebandes durch $\cos k_A a = +1$ gekennzeichnet, so wächst die Energie W, wenn man sich vom Rande nach dem Inneren des Bandes bewegt, während gleichzeitig $\cos k_A a$ auf Werte kleiner eins abfällt. Daher folgt aus (7)

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 W}{\mathrm{d}k_A{}^2}\right)_{\substack{\text{untere Bandkante} \\ k_A = 0}} > 0. \tag{7a}$$

Es liegt ein Energieminimum nach Bild 4.2.7a vor.

Hat dagegen cos $k_A a$ für die obere Bandkante den Wert $+1$, so ist die Ableitung der Energie W nach cos $k_A a$ positiv, da beide nach dem Bandinneren hin abnehmen. Man erhält nach (7)

$$\left(\frac{d^2W}{dk_A{}^2}\right)_{\substack{\text{obere Bandkante}\\ k_A=0}} < 0 \tag{7b}$$

und somit für $k_A = 0$ ein Energiemaximum nach Bild 4.2.7b.

Für cos $k_A a = -1$ erhalten wir, wenn dieser Wert an der unteren Bandkante angenommen wird,

$$\left(\frac{d^2W}{dk_A{}^2}\right)_{\substack{\text{untere Bandkante}\\ k_A=\pi/a}} > 0, \tag{7c}$$

d. h., an den Rändern des reduzierten Bereiches liegen Minima nach Bild 4.2.7b. Liegt cos $k_A a = -1$ an der oberen Bandkante, so folgt

$$\left(\frac{d^2W}{dk_A{}^2}\right)_{\substack{\text{obere Bandkante}\\ k_A=\pi/a}} < 0. \tag{7d}$$

An den Rändern des reduzierten Bereiches liegen Energiemaxima nach Bild 4.2.7a.

Der untere Rand eines Energiebandes ist somit durch

$$\boxed{\left(\frac{d^2W}{dk_A{}^2}\right)_{\text{untere Bandkante}} > 0}, \tag{8}$$

der obere Rand durch

$$\boxed{\left(\frac{d^2W}{dk_A{}^2}\right)_{\text{obere Bandkante}} < 0} \tag{9}$$

gekennzeichnet.

Wird vorausgesetzt, daß $W = W(k_A)$ eine Funktion darstellt, deren zweite Ableitung im gesamten Energieband stetig ist, so muß sich im Inneren des Bandes ein Wendepunkt mit

$$\frac{d^2W}{dk_A{}^2} = 0$$

befinden.

4.2.6. Effektive Masse der Elektronen in den verschiedenen Bandbereichen

Untersuchen Sie die Geschwindigkeit der Elektronen in den verschiedenen Bereichen eines Energiebandes unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes E. Bestimmen Sie das Vorzeichen der effektiven Masse für den unteren und für den oberen Rand des Bandes. Dabei ist das eindimensionale Modell zugrunde zu legen.

Lösung:

Wir gehen von der allgemeinen Formel (4.2./9) für die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen aus. Im eindimensionalen Fall lautet diese

$$v = \frac{1}{\hbar}\frac{dW}{dk_A}. \tag{1}$$

Die Beschleunigung der Elektronen kann auf Grund der Kettenregel

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dk_A}\frac{dk_A}{dt} \tag{2}$$

berechnet werden. Der erste Faktor folgt aus (1)

$$\frac{dv}{dk_A} = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2W}{dk_A{}^2}. \tag{3}$$

Den zweiten Faktor bestimmen wir mittels (4.2.4./5). Für die Verschiebung dk_A der Ausbreitungsvektoren erhalten wir damit

$$\frac{dk_A}{dt} = -\frac{e}{\hbar}E. \tag{4}$$

Wir setzen (3) und (4) in (2) ein, und es ergibt sich

$$a = -\frac{eE}{\hbar^2}\frac{d^2W}{dk_A{}^2}. \tag{5}$$

Nach dem zweiten NEWTONschen Axiom ist die Beschleunigung durch die Gleichung

$$a = -\frac{eE}{m} \tag{6}$$

festgelegt. Aus dem Vergleich zwischen (5) und (6) folgt für die effektive Masse eines Elektrons die Gleichung

$$\boxed{m = \frac{\hbar^2}{\dfrac{d^2W}{dk_A{}^2}}}. \tag{7}$$

Nach (4.2.5./7a) und (4.2.5./7c) ist die zweite Ableitung der Energie nach der Ausbreitungszahl k_A an der unteren Bandgrenze positiv. Die Elektronen werden hier durch die äußere Kraft $-eE$ beschleunigt. Dagegen ist nach (4.2.5./7b) und (4.2.5./7d) an der oberen Bandgrenze die zweite Ableitung negativ, da hier ein Minimum der Energie vorliegt. Daher kommt den Elektronen in diesem Bandbereich eine negative effektive Masse m zu. In Richtung der äußeren Kraft bewegte Elektronen werden durch diese verzögert. Für den Wendepunkt nach (4.2.5./10) hat die äußere Kraft überhaupt keinen Einfluß auf die Bewegung. Die Elektronen verhalten sich an dieser Stelle des Bandes wie Teilchen mit unendlich großer Masse.
Wie hieraus hervorgeht, läßt sich das BLOCH-Theorem für den oberen Teil eines Energiebandes nicht anwenden.

4.2.7. Defektelektronen

Untersuchen Sie die Auswirkung auf die physikalischen Zustandsgrößen, wenn an Stelle der besetzten Elektronenplätze die unbesetzten, d. h. an Stelle der Elektronen die Defektelektronen betrachtet werden. Welche Auswirkung hat der Übergang von Elektronen zu Defektelektronen auf die Zustandsdichte $\psi\psi^*$? Welche Energie, welche Ladung, welche Masse hat man für die Defektelektronen einzusetzen, wenn die entsprechenden Größen für die Elektronen bekannt sind?

Lösung:

Nach der klassischen Theorie wird die Kraft bei der Bewegung elektrisch geladener Teilchen in elektrischen oder magnetischen Feldern durch die LORENTZ-Gleichung

$$\boldsymbol{F} = m\ddot{\boldsymbol{r}} = q(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) \tag{1}$$

beschrieben. Eine Lücke in einer Kette gleicher elektrisch positiv oder negativ geladener Teilchen läuft mit diesen mit. Sie verhält sich wie ein Teilchen mit negativer Masse und entgegengesetzter Ladung. Kehren Masse und Ladung in (1) gleichzeitig ihr Vorzeichen um, so bleibt der Bewegungsablauf unverändert. Es kehren sich jedoch auch die Richtung der Kraft und damit gemäß

$$\delta W = \boldsymbol{F} \cdot \delta \boldsymbol{r}$$

das Vorzeichen der Energie um. Ordnet man daher nach dem Potentialtopfmodell den Elektronen im Festkörper negative Werte der Energie zu, so ist diese für die Elektronenlücken positiv.
Nach der Quantentheorie wird die Bewegung und Verteilung der Elektronen durch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathbf{H}\psi = W\psi \tag{2}$$

bestimmt.
Im HAMILTON-Operator $\mathbf{H}$ der Gesamtenergie sind neben dem Impulsoperator $-i\hbar\nabla$ das elektrische Potential V (Einheit Volt) und das Vektorpotential $\boldsymbol{A}$ des magnetischen Feldes zu berücksichtigen. Das elektrische Potential V ist mit der potentiellen Energie U des elektrischen Feldes gemäß

$$U = qV \tag{3a}$$

verknüpft. Zwischen dem Vektorpotential $\boldsymbol{A}$ und der magnetischen Flußdichte $\boldsymbol{B}$ besteht die Beziehung

$$\boldsymbol{B} = \operatorname{rot} \boldsymbol{A}. \tag{3b}$$

$\boldsymbol{A}$ und V werden als zeitlich konstant vorausgesetzt.
Für den HAMILTON-Operator $\mathbf{H}$ erhält man nach der Quantentheorie

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m}\, i\hbar\nabla + q\boldsymbol{A})^2 + qV. \tag{3}$$

Wir setzen (3) in (2) ein und multiplizieren mit $\frac{2m}{\hbar^2}$. Als SCHRÖDINGER-Gleichung folgt damit

$$\left[\left(\nabla - \frac{iq}{\hbar}\boldsymbol{A}\right)^2 - 2m\,\frac{qV}{\hbar^2} + \frac{2mW}{\hbar^2}\right]\psi = 0. \tag{4}$$

Vertauscht man in (4) sowohl bei q als auch bei m das Vorzeichen, betrachtet also an Stelle negativ geladener Elektronen mit der effektiven Masse m positiv geladene Teilchen mit der effektiven Masse $-m$, so ändert der imaginäre Summand in der SCHRÖDINGER-Gleichung das Vorzeichen. Außerdem tritt im letzten Summanden, der die Elektronenenergie W enthält, ein Vorzeichenwechsel ein. Die Energie der Defektelektronen kann daher gemäß

$$W_{\mathrm{p}} = -W_{\mathrm{e}} = -W \tag{5}$$

auf die Energie $W = W_{\mathrm{e}}$ der Elektronen zurückgeführt werden.

Der Übergang in der Betrachtung von Elektronen zu Defektelektronen ist durch die folgenden Vertauschungsregeln bestimmt:

$$\left.\begin{aligned} &W \to -W, \\ &m \to -m, \\ &q = -e \to -q = +e. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Man erhält dabei an Stelle der SCHRÖDINGER-Gleichung die konjugiert komplexe SCHRÖDINGER-Gleichung.
Gibt ψ_e die Wellenfunktion der Elektronen, ψ_p die Wellenfunktion der Defektelektronen an, so gilt hiernach

$$\psi_p = \psi_e^*. \quad (7)$$

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt sich daraus

$$\psi_p\psi_p^* = \psi_e\psi_e^*. \quad (8)$$

Die physikalischen Gesetze bleiben bei gleichzeitiger Umkehr der Vorzeichen von Masse, Ladung und Energie ungeändert.

4.2.8. Zustandsdichte und Dichte der Energieniveaus

Geben Sie für eine Kupferleitung von 10 m Länge mit dem Querschnitt 1 mm² die Zustandsdichte, d. h. die Dichte der Ausbreitungsvektoren im reduzierten Bereich, sowie die Dichte der Energiezustände für die Elektronenenergie $\varepsilon = 1$ eV an. $W = W_0 + \varepsilon_0$ liegt also 1 eV über der unteren Bandkante.

Lösung:

Der reduzierte Bereich im reziproken Raum hat das Volumen (in m^{-3})

$$\Omega_0' = \frac{8\pi^3}{\Omega_0}. \quad (1)$$

In diesem Raum befinden sich nach (4.2.1./7) $N = G^3$ Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$. Sie liegen überall gleich dicht verteilt.
Der Kristall setzt sich aus N Elementarzellen zusammen. Sein Volumen beträgt

$$\Omega = N\Omega_0, \quad (2)$$

wobei Ω_0 das Volumen einer Elementarzelle bedeutet.
Dividiert man die Anzahl der Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$ durch das Volumen Ω_0' des reduzierten Bereiches, so erhält man

$$\boxed{\frac{N}{\Omega_0'} = \frac{N\Omega_0}{8\pi^3} = \frac{\Omega}{8\pi^3}} \quad (3)$$

als Anzahl der **Ausbreitungsvektoren**, bezogen auf die Volumeneinheit (in m^{-3}) des reziproken Raumes. Diese Größe heißt **Zustandsdichte** des reziproken Raumes. Sie hat die Maßeinheit m^3.
Den N $\boldsymbol{k}_A$-Vektoren entsprechen wegen der zwei Einstellmöglichkeiten des Spins $2N$ Energie-

werte. Bezogen auf die Einheit des reziproken Raumes ergeben sich somit

$$\frac{2N}{\Omega_0'} = \frac{\Omega}{4\pi^3} \tag{4}$$

Energiezustände. Auf den reziproken Raum der Größe d^3k_A entfallen

$$\frac{\Omega}{4\pi^3}\, d^3k_A$$

Ausbreitungsvektoren mit verschiedenen Energien oder Spinzuständen. Die Dichte γ der Energieniveaus gibt die Anzahl der Energiezustände, bezogen auf das Energieintervall von einem Joule oder auch einem Elektronenvolt an. Wir berechnen zunächst die Zahl $d\nu$ der Energielinien im Intervall $W \cdots W + dW$. Hierfür erhalten wir nach (4)

$$d\nu = \gamma\, dW = \frac{\Omega}{4\pi^3}\, d^3k_A. \tag{5}$$

Dabei ist der Bereich d^3k_A des reziproken Raumes zu erfassen, dem der Energiebereich $W \cdots W + dW$ zugeordnet ist.

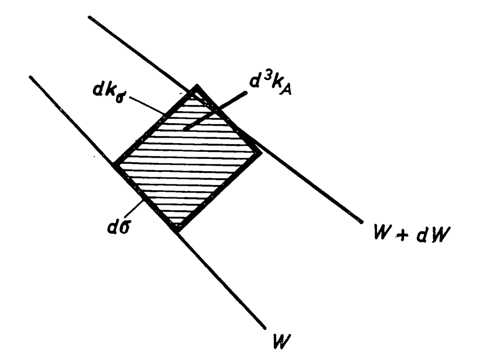


Bild 4.2.8. Zerlegung des reziproken Raumes

Man kann allgemein den reziproken Raum nach Bild 4.2.8 in Volumenelemente

$$\boxed{d^3k_A = d\sigma\, dk_\sigma} \tag{6}$$

zerlegen, wobei $d\sigma$ das Oberflächenelement der Fläche $W = \text{const}$ im reziproken Raum bedeutet, dk_σ senkrecht zu $d\sigma$ steht und durch die Länge des Energiedifferentials dW bestimmt wird (vgl. Bild 4.2.8):

$$\boxed{dk_\sigma = \left|\frac{d\boldsymbol{k}_A}{dW}\right| dW = \frac{dW}{\left|\frac{dW}{d\boldsymbol{k}_A}\right|} = \frac{dW}{|\text{grad}_{\boldsymbol{k}_A} W|}}. \tag{7}$$

Sind die Flächen konstanter Energie im $\boldsymbol{k}_A$-Raum Kugeln, gilt also nach (4.2./6)

$$W = W_0 + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_A{}^2}{2m}, \quad \text{d. h.} \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_A{}^2}{2m}, \tag{8}$$

so folgt

$$\mathrm{d}W = \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_\mathrm{A}} W \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}^2}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A} = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_\mathrm{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}{m}. \tag{9}$$

Den Energiewerten zwischen W und $W + \mathrm{d}W$ entspricht daher im reziproken Raum eine Kugelschale mit Beträgen der Ausbreitungsvektoren zwischen

$$k_\mathrm{A} = \frac{\sqrt{2m(W - W_0)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}$$

und

$$k_\mathrm{A} + \mathrm{d}k_\mathrm{A} = \frac{1}{\hbar}\left(\sqrt{2m\varepsilon} + \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\,\mathrm{d}\varepsilon\right).$$

Das Volumen dieser Kugelschale ist

$$\mathrm{d}^3k_\mathrm{A} = 4\pi k_\mathrm{A}^2\,\mathrm{d}k_\mathrm{A} = \frac{8\pi m^{3/2}\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{2}\,\hbar^3}\,\mathrm{d}\varepsilon. \tag{10}$$

Für die Anzahl der Energieniveaus, bezogen auf die Einheit des Energieintervalles, folgt daher nach (5)

$$\gamma = \frac{\sqrt{2}\,\Omega m^{3/2}\sqrt{\varepsilon}}{\pi^2\hbar^3}. \tag{11}$$

Mit den vorgegebenen Größen ergibt sich aus (3) als Dichte der Ausbreitungsvektoren je Raumeinheit (m^{-3}) des reziproken Raumes

$$\frac{N}{\Omega_0'} = \frac{\Omega}{8\pi^3} = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{8\pi^3}\,\mathrm{m}^3 = 4{,}0 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{m}^3.$$

Aus (11) erhalten wir für die Dichte der Energiezustände bei $\varepsilon = 1$ eV

$$\gamma = \frac{\sqrt{2} \cdot 10^{-5}\,(9{,}11 \cdot 10^{-31})^{3/2}\,\sqrt{1{,}60 \cdot 10^{-19}}}{(0{,}67)^{3/2} \cdot 3{,}14^2 \cdot (1{,}05 \cdot 10^{-34})^3}\,\mathrm{J}^{-1} = 1{,}25 \cdot 10^{23}\,\mathrm{eV}^{-1}.$$

A

Aufgaben

A 4.2.1. Berechnen Sie für ein einfaches kubisches Gitter nach dem Bloch-Theorem die Energie eines Elektrons in einer Ecke der ersten Brillouin-Zone. Wie groß ist diese Energie im Verhältnis zur Energie eines Elektrons im Mittelpunkt einer Seitenfläche der ersten Brillouin-Zone?

A 4.2.2. Berechnen Sie aus der Fermi-Energie $\varepsilon_\mathrm{F} = 1{,}0$ eV nach dem Bloch-Theorem den Radius der größten Fermi-Kugel, wenn die effektive Masse gleich der Elektronenmasse m_e ist. Wie groß sind die Grenzgeschwindigkeit v_F und die Fermi-Temperatur T_F?

A 4.2.3. Geben Sie nach der Periodizitätsbedingung von Born und v. Karman die Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ für einen Würfel aus Steinsalz von 1 cm Kantenlänge an (Werte nach Tab. 1.1.1).

A 4.2.4. Schätzen Sie die Größenordnung der Elektronengeschwindigkeit in einem Festkörper ab, wenn für die Breite des Energiebandes ein Wert in der Größenordnung

1 eV, für den Abstand zweier Potentialmaxima ein Wert in der Größenordnung 0,4 nm angenommen wird.

A 4.2.5.* Unter der näherungsweise zulässigen Annahme, daß (4.2./9)

$$v = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}_A} W(\boldsymbol{k}_A) \tag{1}$$

auch für äußere Kräfte gilt, ist die Formel für die effektive Masse aufzustellen.

A 4.2.6. Bestimmen Sie die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen an den Rändern eines Energiebandes nach dem eindimensionalen Modell.

A 4.2.7. Untersuchen Sie nach Tab. 2.1.6 die Besetzung der höchsten Energiebänder für Kupfer, Aluminium, Natrium, Silizium, Germanium, Argon. Welche dieser Materialien sind für $T = 0$ elektrische Leiter, welche Nichtleiter?

A 4.2.8. Die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband liegt in der Größenordnung 1 eV. Wie stark muß ein von außen angelegtes elektrisches Feld sein, um einen Elektronenübergang vom Valenz- zum Leitband zu erzeugen? Für die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen kann nach Tab. 4.2.1 ein Wert in der Größenordnung 10^6 m s^{-1}, für die Relaxationszeit ein Wert in der Größenordnung 10^{-14} s angesetzt werden.

A 4.2.9. Welche Wirkung hat der Übergang von Elektronen zu Defektelektronen auf den Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_A$ der Bloch-Welle?

A 4.2.10. Leiten Sie aus der Verteilungsdichte der Elektronen die Verteilungsdichte der Defektelektronen ab.

A 4.2.11. Wie groß ist in Silber ($\zeta = 5{,}5$ eV) bei $T = 300$ K die Verteilungsdichte der Elektronen mit der Energie $\varepsilon = 6{,}0$ eV? Welche Verteilungsdichte ergibt sich bei Defektelektronen?

A 4.2.12. Berechnen Sie für einen Würfel der Kantenlänge 1 cm die Zustandsdichte.

A 4.2.13. Wie groß ist in einem Silberwürfel der Kantenlänge 1 cm die Dichte der Energieniveaus an der Fermi-Kante (vgl. Tab. 4.2.1)?

A 4.2.14.* Die in (4.2./9) aus dem Bloch-Theorem abgeleitete Formel für die Elektronengeschwindigkeit ist für beliebige Energiefunktionen $W = W(\boldsymbol{k}_A)$ zu verallgemeinern. Bestimmen Sie hierzu die Ableitung der Elektronenenergie W nach einer Komponente k_i des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_A$, indem Sie die Schrödinger-Gleichung nach k_i differenzieren und dabei die Bloch-Welle einsetzen.
Hinweis: Das Ergebnis der Differentiation läßt sich vereinfachen, indem die Normierung und Orthogonalität der Bloch-Wellen nach 4.2.2. sowie die periodischen Randbedingungen benutzt werden.

4.3. Leitfähigkeitseigenschaften fester Körper nach der Boltzmann-Gleichung

E Einführung

Verteilungsfunktionen

Durch das Einwirken eines äußeren Kraftfeldes $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$ wird der Gleichgewichtszustand in der Lage- und Impulsverteilung der Elektronen gestört. Als Folge davon können stationäre Ströme der Masse, Energie oder elektrischen Ladung ausgelöst werden.

Bei ihren Bewegungen stoßen die Elektronen mit den Kristallbausteinen zusammen.

Daher werden die Leitfähigkeitseigenschaften durch die Zahl und die Art der Stöße bestimmt.
Die Verteilung der Teilchen nach Lage und Impuls ist für jedes Energieband durch die Besetzungs- bzw. Verteilungsdichte oder Zustandsfunktion

$$f = f_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) \tag{1}$$

gegeben. Der Index n kennzeichnet das n-te Energieband. Für die Wahrscheinlichkeit, daß der Phasenbereich $\mathrm{d}\Phi$ von einem Elektron besetzt ist, erhält man

$$f_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})\, \mathrm{d}\Phi .$$

Die Abgrenzung von $\mathrm{d}\Phi$ hängt vom physikalischen Problem ab. Bei gleichmäßiger Verteilung der Elektronen im Lageraum V, wenn nur die Verteilung auf die Beträge des Impulses $\boldsymbol{p}$ interessiert, kann man z. B. beim Einelektronensystem

$$\mathrm{d}\Phi = V \cdot 4\pi p^2\, \mathrm{d}p$$

setzen (vgl. 2.1.4/6 sowie 3.3./7).
Im Gleichgewichtszustand, wenn keine äußeren Felder einwirken, ist f mit der FERMI-DIRAC-Verteilungsdichte nach (3.3./24) identisch. Dieser Zustand wird im folgenden als **Normalzustand** bezeichnet.
Durch das Einwirken äußerer Felder und infolge der Wechselwirkungsprozesse bzw. Stöße ändert sich die Verteilung der Teilchen. Im **stationären Zustand** hebt sich die von äußeren Feldern hervorgerufene Änderung der Verteilungsfunktion gegen die auf Stoßprozesse zurückgehende Änderung auf. Nach Einstellen des stationären Gleichgewichtes gilt daher

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{S}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{F}} = 0}\,. \tag{2}$$

Dabei gibt $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{S}}$ die Änderung der Verteilungsdichte als Folge von Stößen, $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{F}}$ als Folge äußerer Felder an. (2) ist die **Boltzmann-Gleichung** in ihrer Ausgangsform.

Das Feldglied der Boltzmann-Gleichung

Es wird zunächst die Änderung durch äußere Felder betrachtet. Diese führen zur Beschleunigung eines Teilchens. Hat es zur Zeit t den Lagevektor $\boldsymbol{r}$ und den Impulsvektor $\boldsymbol{p}$, so ist es ohne Wechselwirkungsprozesse zur Zeit $t + \mathrm{d}t$ durch die Vektoren $\boldsymbol{r} + \dot{\boldsymbol{r}}\, \mathrm{d}t$, $\boldsymbol{p} + \dot{\boldsymbol{p}}\, \mathrm{d}t$ charakterisiert. Die Änderung der Besetzungsdichte während der Zeit $\mathrm{d}t$ stimmt daher mit der Differenz der Besetzungsdichten in den Zellen bei $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{r} + \mathrm{d}\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p} + \mathrm{d}\boldsymbol{p}$ zur Zeit t überein, wobei $\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \dot{\boldsymbol{r}}\, \mathrm{d}t$, $\mathrm{d}\boldsymbol{p} = \dot{\boldsymbol{p}}\, \mathrm{d}t$ zu setzen ist:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{F}} \mathrm{d}\Phi = \lim_{\mathrm{d}t \to 0} \frac{f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) - f(\boldsymbol{r} + \dot{\boldsymbol{r}}\, \mathrm{d}t, \boldsymbol{p} + \dot{\boldsymbol{p}}\, \mathrm{d}t)}{\mathrm{d}t}\, \mathrm{d}\Phi . \tag{3}$$

Hieraus folgt durch TAYLORsche Entwicklung

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{F}} = -\left(\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}\, \dot{\boldsymbol{r}} + \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}}\, \dot{\boldsymbol{p}}\right). \tag{4}$$

Beachtet man

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} = \text{grad}_{\boldsymbol{r}} f = \frac{\partial f}{\partial x} \boldsymbol{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \boldsymbol{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \boldsymbol{k}, \tag{5}$$

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = \text{grad}_{\boldsymbol{p}} f = \frac{\partial f}{\partial p_x} \boldsymbol{i}_{\boldsymbol{p}} + \frac{\partial f}{\partial p_y} \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{p}} + \frac{\partial f}{\partial p_z} \boldsymbol{k}_{\boldsymbol{p}}, \tag{6}$$

wobei $\boldsymbol{i}_{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{k}_{\boldsymbol{p}}$ Einheitsvektoren des Impulsraumes bedeuten, nebst

$$\dot{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{v}, \quad \dot{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{F}, \tag{7}$$

so läßt sich die Änderung der Verteilungsfunktion durch das äußere Feld mit Hilfe der Gleichung

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{F}} = \boldsymbol{v} \cdot \text{grad}_{\boldsymbol{r}} f + \boldsymbol{F} \cdot \text{grad}_{\boldsymbol{p}} f \tag{8}$$

ausdrücken.
An Stelle des Impulses $\boldsymbol{p}$ kann man in die Verteilungsfunktion auch den Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}$ einführen. Wegen (4.2./8) ergibt sich aus (4)

$$\boxed{-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{F}} \boldsymbol{v} \cdot \text{grad}_{\boldsymbol{r}} f + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \text{grad}_{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}} f}\,. \tag{9}$$

Das Stoßglied der Boltzmann-Gleichung

Durch Stöße kann ein Teilchen sowohl den Impuls bzw. den Ausbreitungsvektor als auch das Energieband wechseln. Ein derartiger Wechsel wird durch

$$(n, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \to (n', \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}'),$$

die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang innerhalb einer Sekunde durch

$$P_{n',n}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}', \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$$

gekennzeichnet.
Die Zahl der Übergänge $(n, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \to (n', \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')$ ist proportional der Wahrscheinlichkeit $P_{n',n}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}', \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$. Sie wächst ferner proportional mit der Verteilungsdichte $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$. Ein weiterer Faktor ergibt sich durch das PAULI-Prinzip. Da jeder Quantenzustand nur einmal besetzt werden darf, ist der Übergang in einen bereits besetzten Zustand $(n, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')$ unmöglich. Ist ein Zustand $(n', \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')$ durch eine große Verteilungsdichte $f_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')$ gekennzeichnet, so wird beim Vielteilchensystem ein Elektron daher häufiger eine Zelle als bereits belegt antreffen und daher kein Übergang stattfinden, als wenn $f_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')$ nur klein ist. Im Grenzfall $f_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}') = 1$ ist ein Übergang unmöglich, im Grenzfall $f_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}') = 0$ tritt keine Beeinflussung durch das Verbot mehrfacher Besetzung auf. Um das PAULI-Prinzip zu berücksichtigen, fügt man dem Produkt aus den beiden Faktoren $P_{n',n}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}', \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$ und $f_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$ einen weiteren Faktor $1 - f_{n'}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')$ zu. Durch Summierung über sämtliche Übergänge $(n, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}) \to (n', \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')$, die zu einer Verkleinerung der Anzahl der Teilchen im Zustand $(n, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$ führen, und über sämtliche Übergänge $(n', \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}') \to (n, \boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})$, durch die sich die Teilchenzahl in diesem Zustand ver-

größert, erhält man

$$\frac{\partial f_n(\boldsymbol{k}_A)}{\partial t} = \sum_{n',\boldsymbol{k}'_A} \{P_{n,n'}(\boldsymbol{k}_A, \boldsymbol{k}_A')\, f_{n'}(\boldsymbol{k}_A')\, [1 - f_n(\boldsymbol{k}_A)] - P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)\, f_n(\boldsymbol{k}_A)\, [1 - f_{n'}(\boldsymbol{k}_A')]\}. \tag{10a}$$

Darin wurde die Abhängigkeit vom Ortsvektor $\boldsymbol{r}$ als unwesentlich weggelassen. Wird die Summe durch ein Integral ersetzt, so hat man die Dichte der Energieniveaus nach 4.2.8. zu berücksichtigen und erhält

$$\left(\frac{\partial f_n(\boldsymbol{k}_A)}{\partial t}\right)_S = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \{P_{n,n'}(\boldsymbol{k}_A, \boldsymbol{k}_A')\, f_{n'}(\boldsymbol{k}_A')\, [1 - f_n(\boldsymbol{k}_A)] - P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)\, f_n(\boldsymbol{k}_A)\, [1 - f_{n'}(\boldsymbol{k}_A')]\}\, \mathrm{d}^3k_A'. \tag{10}$$

Beim Einsetzen von (10) und (9) in (2) ergibt sich eine Integrodifferentialgleichung. Ihre Lösung ist in der Regel nur genähert möglich und erfordert einen hohen Rechenaufwand.
Im Normalzustand, im Falle der Gleichgewichtsverteilung f_0 bei Abwesenheit äußerer Felder, verschwinden. sowohl der Feldanteil $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_F$ als auch das Stoßglied $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S$, unabhängig vom Integrationsgebiet. Daraus folgt die Gleichheit der Übergangshäufigkeiten für die Übergänge $(n', \boldsymbol{k}_A') \to (n, \boldsymbol{k}_A)$ und $(n, \boldsymbol{k}_A) \to (n', \boldsymbol{k}_A')$. Es besteht somit die Gleichung

$$P_{n,n'}(\boldsymbol{k}_A, \boldsymbol{k}_A')\, f_0(\boldsymbol{k}_A')\, [1 - f_0(\boldsymbol{k}_A)] = P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)\, f_0(\boldsymbol{k}_A)\, [1 - f_0(\boldsymbol{k}_A')]. \tag{11}$$

Im folgenden wird der Index n bei der Verteilungsfunktion f weggelassen.

Das Stoßglied kann in der Form

$$\boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S = \left(\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t}\right)_S = -\frac{f - f_0}{\tau}} \tag{12}$$

geschrieben werden, wobei berücksichtigt wird, daß f_0 von der Zeit t unabhängig ist. Die Größe τ hat die Dimension Zeit und heißt **Relaxationszeit.** Sie gibt die **mittlere Lebensdauer** eines Zustandes $(n, \boldsymbol{k}_A)$ an. Ihre genaue Ermittlung erfordert die Lösung der BOLTZMANN-Gleichung in ihrer vollständigen Gestalt als Integrodifferentialgleichung.
Wird das äußere Feld ausgeschaltet, so bewirken die Stöße eine Rückkehr in den Normalzustand nach der FERMI-DIRAC-Statistik. Die hierfür gültige Relaxationszeit weicht von der Relaxationszeit bei Anwesenheit des äußeren Feldes ab.
Im folgenden bezeichne

$$\varphi = \varphi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A) = f_n - f_0 \tag{13}$$

die Abweichung vom Normalzustand, der FERMI-DIRAC-Verteilung. Unter dem Einfluß des äußeren Feldes habe sich der Zustand $f = f_0 + \varphi_0$ eingestellt. Danach werde

das äußere Feld ausgeschaltet. Für die Rückkehr in den Normalzustand folgt nach (12)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\varphi}{\tau}. \tag{14}$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet

$$\varphi(t) = \varphi_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{14a}$$

τ bedeutet hiernach die Zeit, die nach Abschalten des Störeinflusses vergeht, bis die Abweichung von der Normalverteilung auf den Bruchteil 1/e abgesunken ist.

Linearisierung der Boltzmann-Gleichung

Bei nicht zu starken äußeren Feldern ist die Abweichung φ der Verteilungsfunktion von der FERMI-DIRAC-Verteilung f_0 gering. Die Störfunktion φ kann als klein gegen f_0 behandelt und nur in der ersten Ordnung berücksichtigt werden. Der Einfluß des äußeren Feldes, das selber nur eine kleine Störung darstellt, wird lediglich auf die ungestörte Verteilungsfunktion f_0 erstreckt. An Stelle von (9) folgt damit

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{F}} = \boldsymbol{v} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{r}} f_0 + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}} f_0, \tag{15}$$

wobei

$$|\boldsymbol{v} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{r}}\, \varphi| \ll |\boldsymbol{v} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{r}}\, f_0|, \quad |\boldsymbol{E} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}}\, \varphi| \ll |\boldsymbol{E} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}}\, f_0| \tag{16}$$

vorausgesetzt wird.

Bei der Bestimmung kleiner Abweichungen von der FERMI-DIRAC-Verteilung f_0 geht man vielfach von einem Ansatz der Form

$$\varphi = -\frac{\partial f_0}{\partial W}\,\Psi \quad \text{bzw.} \quad \varphi = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\,\Psi \tag{17}$$

aus. Dabei bedeutet Ψ eine noch zu bestimmende Funktion, $W = W_0 + \varepsilon$ die Teilchenenergie. Nach (3.3./24) besteht die Beziehung

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_0(1 - f_0)}{kT}, \tag{18}$$

die man in (17) einsetzen kann. Hierin gibt k die BOLTZMANN-Konstante, T die absolute Temperatur an.

Im Stoßglied schreibt man

$$f = f_0 + \varphi = f_0\left(1 + \frac{\varphi}{f_0}\right), \quad 1 - f = (1 - f_0)\left(1 - \frac{\varphi}{1 - f_0}\right) \tag{19}$$

und linearisiert gemäß

$$f(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})\,[1 - f(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')] = f_0(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})\,[1 - f_0(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')]\left[1 + \frac{\varphi(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})}{f_0(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}})} - \frac{\varphi(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')}{1 - f_0(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}')}\right]. \tag{20}$$

Damit ergibt sich aus (10), wenn man (11) berücksichtigt,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)\, f_0(1 - f_0') \left[\frac{\varphi'}{f_0'(1 - f_0')} - \frac{\varphi}{f_0(1 - f_0)}\right] d^3k_A' . \tag{21}$$

Hierin bedeutet

$$f_0 = f_0(\boldsymbol{k}_A), \quad \varphi = \varphi(\boldsymbol{k}_A),$$

dagegen

$$f_0' = f_0(\boldsymbol{k}_A'), \quad \varphi' = \varphi(\boldsymbol{k}_A').$$

Wird der Ansatz (17) in (21) eingesetzt, so erhält man

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S = \frac{\Omega}{8\pi^3 kT} \int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)\, f_0(1 - f_0')\, [\Psi(\boldsymbol{k}_A') - \Psi(\boldsymbol{k}_A)]\, d^3k_A . \tag{22}$$

P **Probleme**

4.3.1. Abweichung vom Normalzustand der Verteilung durch ein äußeres elektrisches Feld

An einen Festkörper wird ein homogenes elektrisches Feld gelegt. Die Temperatur sei im gesamten Festkörper konstant. Bestimmen Sie durch Linearisierung der BOLTZMANN-Gleichung die Abweichung vom Normalzustand der Geschwindigkeitsverteilung nach der FERMI-DIRAC-Statistik. Untersuchen Sie den Zusammenhang zwischen der Stoßzeit nach (3.3.1./7) und der Relaxationszeit.
Die Rechnung ist speziell für ein Elektron in Silber bei $T = 300$ K durchzuführen, das sich in Feldrichtung $\boldsymbol{E}$ mit der Geschwindigkeit 10^5 m s^{-1} bewegt. Das elektrische Feld habe die Stärke $E = 1$ V m^{-1}.

Lösung:

Da im gesamten Kristall eine konstante Temperatur vorausgesetzt wird, ist

$$\mathrm{grad}_{\boldsymbol{r}}\, f_0 = 0 . \tag{1}$$

Das linearisierte Feldglied (4.3./15) in der BOLTZMANN-Gleichung (4.3./2) wird daher

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_F = -\frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_A}\, f_0 , \tag{2}$$

wobei

$$\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{E} \tag{3}$$

zu setzen ist.
Das Stoßglied kann nach (4.3./12) in der Form

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{4}$$

geschrieben werden. Wir erhalten als linearisierte BOLTZMANN-Gleichung des elektrischen Leitungsprozesses nach (4.3./2)

$$\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_A}\, f_0 = \frac{f - f_0}{\tau} . \tag{5}$$

Wählt man das Koordinatensystem so, daß die z-Achse in Richtung des elektrischen Feldes weist, folgt

$$\frac{eE_z}{\hbar}\frac{\partial f_0}{\partial k_z} = \frac{f - f_0}{\tau}. \tag{6}$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt durch den Ansatz

$$f = f_0 - \Delta k_z \frac{\partial f_0}{\partial k_z}, \tag{7}$$

wobei Δk_z die Änderung der z-Komponente des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ kennzeichnet. Mittels (7) folgt aus (6)

$$\Delta k_z = -\frac{eE_z}{\hbar}\tau, \tag{8}$$

so daß man f in der Form

$$f = f_0\left(k_x, k_y, k_z + \frac{eE_z\tau}{\hbar}\right) \tag{9}$$

darstellen kann.

Wir setzen τ als konstant und unabhängig von $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ voraus. Die Flächen gleicher Energie im reziproken Raum seien Kugeln, d. h., die Energie sei durch

$$W = W_0 + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_\mathrm{A}^2}{2m} = W_0 + \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = W_0 + \varepsilon \tag{10}$$

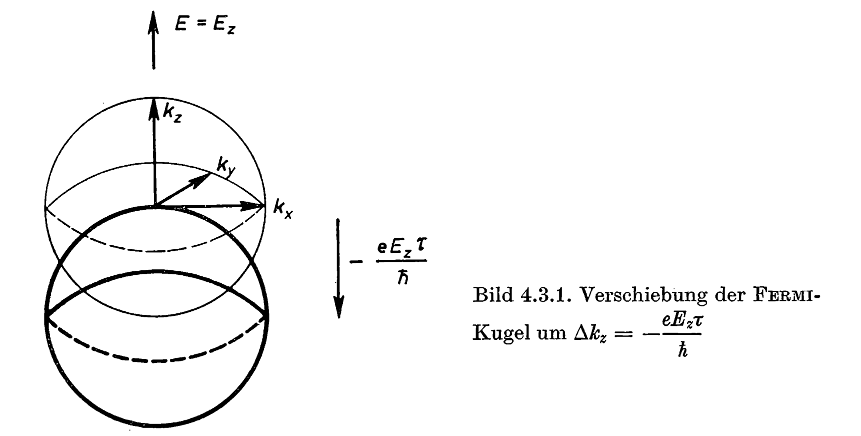


Bild 4.3.1. Verschiebung der FERMI-Kugel um $\Delta k_z = -\frac{eE_z\tau}{\hbar}$

gegeben. Aus der Lösung der BOLTZMANN-Gleichung (5) in der Form (9) ist zu entnehmen, daß unter dem Einfluß des elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$ eine Verschiebung der FERMI-Kugeln entgegen $\boldsymbol{E}$ eintritt (vgl. Bild 4.3.1). Der Mittelpunkt verlagert sich auf der k_z-Achse um Δk_z. Das entspricht einer Geschwindigkeitsänderung

$$\Delta v_z = \frac{\Delta p_z}{m} = \frac{\hbar\,\Delta k_z}{m} = -\frac{eE_z\tau}{m}. \tag{11}$$

Jedes Elektron ist danach mit einer zusätzlichen Geschwindigkeitskomponente Δv_z versehen worden.
Enthält der Festkörper, bezogen auf die Volumeneinheit, im Leitband N Elektronen, so ist die elektrische Stromdichte durch

$$j_z = -Ne\ \Delta v_z = \frac{Ne^2 E_z \tau}{m}, \tag{12a}$$

die elektrische Leitfähigkeit durch

$$\sigma = \frac{j_z}{E_z} = \frac{Ne^2 \tau}{m} \tag{12b}$$

gegeben. Wie aus dem Vergleich mit (3.3.1./5) hervorgeht, ist somit die Relaxationszeit $\tau = \tau_{\text{Rel}}$ mit der Stoßzeit $\tau = \tau_{\text{Stoß}}$ für elektrische Leitungsprozesse gemäß

$$\tau_{\text{Rel}} = \frac{1}{2}\, \tau_{\text{Stoß}} \tag{13}$$

verknüpft.
Für die Abweichung vom Normalzustand folgt nach (7) und (8)

$$\varphi = f - f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial k_z} \frac{eE_z}{\hbar}\, \tau \quad (\tau = \tau_{\text{Rel}}). \tag{14}$$

Als Ableitung der Verteilungsfunktion ergibt sich nach (4.3./18) und (10)

$$\frac{\partial f_0}{\partial k_z} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_z} = -\frac{f_0(1 - f_0)}{kT}\, \hbar v_z \tag{15}$$

und somit nach (14) für die Abweichung von der FERMI-DIRAC-Verteilung

$$\varphi = -\frac{f_0(1 - f_0)}{kT}\, v_z e E \tau. \tag{16}$$

Zur numerischen Rechnung gehen wir von der Formel für die Verteilungsdichte nach (3.3./24) aus, die wir in der Form

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{m[v_x^2 + v_y^2 + v_z^2] - 2\zeta}{2kT}\right) + 1} \tag{17}$$

schreiben. Für das FERMI-Potential ζ wird der Wert am absoluten Nullpunkt $\zeta_0 = 5{,}5$ eV eingesetzt (vgl. Beispiel 3.3.1, Problem 3.3.3 sowie Tabelle 4.2.1). Es folgt mit den vorgegebenen Größen

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{10} - 2 \cdot 5{,}5 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) + 1} = \frac{1}{e^{-211} + 1},$$

dagegen

$$1 - f_0 = \frac{e^{-211}}{1 + e^{-211}} = 10^{-91{,}8}.$$

Für die Relaxationszeit erhalten wir nach (13) und (3.3.1./5) mit den Werten nach Tab. 2.2.2 und Tab. 3.3.1

$$\tau = \frac{1}{2}\, \tau_{\text{Stoß}} = \frac{m\sigma}{Ne^2} = \frac{9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 67{,}1 \cdot 10^6}{5{,}86 \cdot 10^{28} \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}\ \text{s} = 4{,}1 \cdot 10^{-14}\ \text{s}.$$

Damit ergibt sich aus (16) für die gesuchte Abweichung der Verteilungsfunktion f vom Normalzustand, der FERMI-DIRAC-Verteilung,

$$\varphi = f - f_0 = \frac{-1 \cdot 10^{-91,8} \cdot 10^5 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 4{,}1 \cdot 10^{-14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = -3 \cdot 10^{-99}.$$

Die Abweichung ist so gering, daß man für die betrachteten Geschwindigkeiten eine Verteilung nach der FERMI-DIRAC-Statistik ansetzen kann. Größere Abweichungen vom Normalzustand sind nach (15) nur zu erwarten, wenn f_0 weder nahe bei null noch nahe bei eins liegt. Nach (17) sind diese beiden Bedingungen erfüllt, wenn die kinetische Energie des betrachteten Phasenzustandes und das FERMI-Potential etwa gleich sind:

$$\frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \approx \zeta$$

(vgl. A 4.3.3).

4.3.2. Elektrische Leitung unter dem Einfluß eines elektrischen und eines Temperaturfeldes

Leiten Sie nach der BOLTZMANN-Gleichung die Formel für die Stromdichte in einem Metall ab, wenn an dieses ein elektrisches Feld und gleichzeitig ein Temperaturfeld angelegt wird. Dabei kann in erster Näherung vorausgesetzt werden, daß die Relaxationszeiten für die elektrischen und für die thermischen Stoßprozesse gleich sind.
Bestimmen Sie für Kupfer bei der Temperatur $T = 10$ K größenordnungsmäßig das Verhältnis des vom elektrischen Feld ausgelösten Elektronenstromes zu dem vom Temperaturfeld bewirkten. Die elektrische Feldstärke sei $E = 0{,}1$ V m^{-1}, der Temperaturgradient habe den Betrag $|\text{grad}\, T| = 10^4$ K m^{-1}. Das elektrische Feld und der Temperaturgradient seien gleichgerichtet.

Lösung:

Wir gehen von der BOLTZMANN-Gleichung (4.3./2) aus, in der wir das Stoßglied nach (4.3./12) unter Verwendung der Relaxationszeit τ darstellen und das Feldglied in der linearisierten Form (4.3./15) anwenden. Die äußere Kraft schreiben wir $\boldsymbol{F} = q\boldsymbol{E}$, wobei q die elektrische Ladung bedeutet. Es folgt

$$-\frac{f - f_0}{\tau} = \boldsymbol{v} \cdot \text{grad}_{\boldsymbol{r}}\, f_0 + \frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar} \cdot \text{grad}_{\boldsymbol{k}_\text{A}}\, f_0. \tag{1}$$

Den Gradienten nach dem Ausbreitungsvektor können wir gemäß (4.2./9)

$$\text{grad}_{\boldsymbol{k}_\text{A}}\, f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\, \text{grad}_{\boldsymbol{k}_\text{A}}\, \varepsilon + \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\, \hbar \boldsymbol{v} \tag{2}$$

darstellen. Die Veränderlichkeit der **Verteilungsfunktion** ist durch das Temperaturfeld bestimmt. Daher ergibt sich

$$\text{grad}_{\boldsymbol{r}}\, f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T}\, \text{grad}_{\boldsymbol{r}}\, T. \tag{3}$$

Als Ableitung der Verteilungsfunktion f_0 erhält man nach (3.3./8)

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{(1 - f_0)\, f_0}{kT} \left(\frac{\partial \zeta}{\mathrm{d}T} + \frac{\varepsilon - \zeta}{T}\right). \tag{4}$$

Da andererseits nach (4.3./18)

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_0(1 - f_0)}{kT} \tag{5}$$

gilt, können wir

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} + \frac{\varepsilon - \zeta}{T}\right) \tag{6}$$

schreiben. Wir setzen (6) in (3) ein und erhalten

$$\text{grad}_{\boldsymbol{r}} f_0 = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} + \frac{\varepsilon - \zeta}{T}\right) \text{grad}_{\boldsymbol{r}} T. \tag{7}$$

Damit folgt aus (1) für das Abweichen vom Normalzustand der Verteilung

$$\boxed{\varphi = f - f_0 = -\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \boldsymbol{v} \cdot \left[q\boldsymbol{E} - \left(\frac{\varepsilon - \zeta}{T} + \frac{\partial \zeta}{\partial T}\right) \text{grad}_{\boldsymbol{r}} T\right]}. \tag{8}$$

Sind elektrisches Feld und Temperaturgradient **gleichgerichtet**, so kann diese Richtung als z-Achse gewählt werden. Wir erhalten in diesem Falle an Stelle der Gleichung (8)

$$\varphi = f - f_0 = -\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v \left[qE - \left(\frac{\varepsilon - \zeta}{T} + \frac{\partial \zeta}{\partial T}\right) \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right]. \tag{8a}$$

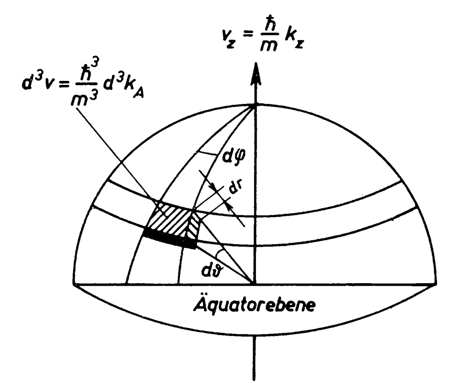


Bild 4.3.2. Geschwindigkeitsraum d^3v

Die **Stromdichte** $\boldsymbol{j}$ ergibt sich gemäß

$$\boldsymbol{j} = q \int \boldsymbol{v} N(v)\, \mathrm{d}^3 v, \tag{9}$$

wobei $N(v)\,\mathrm{d}^3v$ die Zahl der Ladungsträger angibt, die Geschwindigkeitsvektoren innerhalb des Geschwindigkeitsraumes d^3v besitzen (vgl. Bild 4.3.2). Diese Zahl können wir durch die Verteilungsfunktion $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_\mathrm{A})$ und die Dichte der Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ nach (4.2.8./15) ausdrücken:

$$N\, \mathrm{d}^3 v = f \frac{\Omega}{4\pi^3}\, \mathrm{d}^3 k_\mathrm{A}. \tag{10}$$

Wir erhalten damit

$$\boldsymbol{j} = \frac{q\Omega}{4\pi^3} \int \boldsymbol{v} f \, \mathrm{d}^3 k_\mathrm{A}. \tag{11a}$$

Im folgenden wird $\Omega = 1 \text{ m}^3$ angenommen.
Da im Normalzustand jede Richtung gleichberechtigt ist, kommt für den elektrischen Strom nur die Abweichung vom Normalzustand zur Wirkung. In (11a) ist daher f durch $\varphi = f - f_0$ nach (8a) zu ersetzen:

$$\boxed{\boldsymbol{j} = \frac{q}{4\pi^3} \int \boldsymbol{v}\varphi \, \mathrm{d}^3 k_\mathrm{A}}. \tag{11}$$

Weisen $\boldsymbol{E}$ und $\mathrm{grad}_{\boldsymbol{r}}\, T$ in die z-Richtung, so ergibt sich aus (11) und (8a)

$$j = j_z = -\frac{q}{4\pi^3} \int \tau v_z^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[qE - \left(\frac{\varepsilon - \zeta}{T} + \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right) \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \right] \mathrm{d}^3 k_\mathrm{A}. \tag{12}$$

Die **Ausbreitungsvektoren** sind nach dem Bändermodell mit der Energie verknüpft. Wir führen die Integration daher über Flächen konstanter Energie im reziproken Raum durch. Der reziproke Raum zwischen zwei Niveauflächen ε und $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ ist nach Bild 4.2.8

$$\mathrm{d}^3 k_\mathrm{A} = \mathrm{d}\sigma \, \mathrm{d}k_\sigma, \tag{13}$$

wobei $\mathrm{d}k_\sigma$ den Abstand der beiden Energieflächen im $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$-Raum kennzeichnet. Für das Energiedifferential schreiben wir

$$\mathrm{d}\varepsilon = \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}\, \varepsilon \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A} = |\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}\, \varepsilon| \, \mathrm{d}k_\sigma \tag{14}$$

und erhalten damit

$$\mathrm{d}^3 k_\mathrm{A} = \mathrm{d}\sigma \, \mathrm{d}k_\sigma = \frac{\mathrm{d}\sigma \, \mathrm{d}\varepsilon}{|\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}\, \varepsilon|}. \tag{15}$$

Allgemein definiert man die **Energiedichte-Funktion**

$$\boxed{G(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\varepsilon = \mathrm{const}} \tau v^2 \frac{\mathrm{d}\sigma}{|\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}\, \varepsilon|}} \tag{16a}$$

und mit ihrer Hilfe die **Koeffizienten**

$$\boxed{K_\nu = -\int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} G(\varepsilon)\, \varepsilon^\nu \, \mathrm{d}\varepsilon}. \tag{16}$$

Unter Verwendung dieser läßt sich nach (12) die Stromdichte in der Form

$$\boxed{j = j_z = K_0 \left(q^2 E - q \left[\frac{\partial \zeta}{\partial T} - \frac{\zeta}{T} \right] \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{K_1 q}{T} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}} \tag{17}$$

darstellen. Der elektrische Strom wird hiernach nicht nur durch ein elektrisches Feld $\boldsymbol{E}$ ausgelöst, sondern kann seine Ursache auch in einem Temperaturfeld haben.

Die genaue Abhängigkeit ergibt sich aus den Koeffizienten K_ν. Um diese zu berechnen, führen wir in der Verteilungsfunktion f_0 die Größe

$$\eta = \frac{\varepsilon - \zeta}{kT} \tag{18}$$

ein, womit folgt

$$f_0 = f_0(\eta) = \frac{1}{e^\eta + 1}. \tag{19}$$

Das Integral für K_ν nach (16) können wir in der Form

$$K_\nu = -\int\limits_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\, \alpha(\varepsilon)\, d\varepsilon = -\int\limits_{-\frac{\zeta}{kT}}^\infty \frac{df_0}{d\eta}\, \beta(\eta)\, d\eta \tag{20}$$

schreiben. Es ergibt sich kein wesentlicher Fehler, wenn die untere Grenze durch $-\infty$ ersetzt wird: Mit zunehmender Temperatur weicht $\zeta(T)$ nur wenig von ζ_0 ab (vgl. 3.3.4.). Zur Abschätzung gehen wir daher von $\zeta_0 = 1$ eV, $T = 1000$ K aus und erhalten

$$\eta_0 = -\frac{\zeta_0}{kT} = -\frac{1 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000} = -11{,}6, \quad \left|\frac{df_0}{d\eta}\right|_{\eta<\eta_0} \leqq \frac{e^{\eta_0}}{(1 + e^{\eta_0})^2} < e^{\eta_0} \ll 1.$$

Die Ausweitung der unteren Integrationsgrenze auf $-\infty$ ist nur mit einem kleinen Fehler verbunden.
Die Funktion $\beta = \beta(\eta)$ kann in eine TAYLOR-Reihe

$$\beta(\eta) = \beta(0) + \eta \left(\frac{d\beta}{d\eta}\right)_0 + \frac{\eta^2}{2}\left(\frac{d^2\beta}{d\eta^2}\right)_0 + \cdots \tag{21}$$

entwickelt werden. Da $\left(\frac{df_0}{d\eta}\right)_{+\eta}$ durch Erweiterung mit $e^{-2\eta}$ in

$$\left(\frac{df_0}{d\eta}\right)_{+\eta} = -\frac{e^\eta}{(1 + e^\eta)^2} = -\frac{e^{-\eta}}{(e^{-\eta} + 1)^2} = \left(\frac{df_0}{d\eta}\right)_{-\eta} \tag{22}$$

übergeht, erkennt man, daß

$$\eta^n \frac{df_0}{d\eta}$$

für ungerade Werte n in eine ungerade, für geradzahlige Werte n in eine gerade Funktion übergeht. Bei der Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ liefern daher die mit ungeradzahligen Exponenten versehenen Summanden keinen Beitrag, während die Summanden mit geradzahligem Exponenten verdoppelt werden können, wenn die Integration von 0 bis $+\infty$ erstreckt wird. Es ergibt sich mit $\beta(0) = \beta_0$:

$$K_\nu = -2\int\limits_0^\infty \left[\beta_0 \frac{df_0}{d\eta} + \frac{\eta^2}{2}\left(\frac{d^2\beta}{d\eta^2}\right)_0 \frac{df_0}{d\eta} + \cdots\right] d\eta. \tag{23}$$

Für den ersten Summanden in (23) folgt

$$-2\beta_0 \int\limits_0^\infty \frac{df_0}{d\eta}\, d\eta = -2\beta_0 [f_0]_0^\infty = \beta_0. \tag{24}$$

Der zweite wird gleich

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta^2}{2} \left(\frac{d^2\beta}{d\eta^2}\right)_0 \frac{df_0}{d\eta}\, d\eta = \left(\frac{d^2\beta}{d\eta^2}\right)_0 \int_0^{\infty} \frac{\eta^2 e^{-\eta}}{(1 + e^{-\eta})^2}\, d\eta$$

$$= \left(\frac{d^2\beta}{d\eta^2}\right)_0 \int_0^{\infty} \eta^2 (e^{-\eta} - 2e^{-2\eta} + 3e^{-3\eta} \mp \cdots)\, d\eta = \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d^2\beta}{d\eta^2}\right)_0. \tag{25}$$

Nach Definition (18) ist in (16) bzw. in (20) $\eta = 0$ identisch mit $\varepsilon = \zeta$. Das bedeutet

$$(\beta)_{\eta=0} = (\alpha)_{\varepsilon=\zeta}.$$

Ferner gilt

$$\frac{d\beta}{d\eta} = \frac{d\alpha}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\eta} = kT \frac{d\alpha}{d\varepsilon}, \quad \frac{d^2\beta}{d\eta^2} = k^2T^2 \frac{d^2\alpha}{d\varepsilon^2},$$

d. h.

$$\left(\frac{d\beta^2}{d^2\eta}\right)_{\eta=0} = k^2T^2 \left(\frac{d^2\alpha}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\zeta}. \tag{26}$$

Damit erhalten wir aus (20)

$$-\int_0^{\infty} \frac{df}{d\varepsilon}\, \alpha(\varepsilon)\, d\varepsilon = (\alpha)_{\varepsilon=\zeta} + \frac{\pi^2}{6} k^2T^2 \left(\frac{d^2\alpha}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\zeta} \tag{27}$$

bzw. nach Definition (16) und (16a)

$$K_\nu = \zeta^\nu G_{\varepsilon=\zeta} + \frac{\pi^2}{6} k^2T^2 \left(\frac{d^2}{d\varepsilon^2}\, G\varepsilon^\nu\right)_{\varepsilon=\zeta}. \tag{28}$$

Bei der Auswertung des Integrals (16a) legen wir das Bloch-Theorem nach (4.2./3) zugrunde. In Kugelkoordinaten ist

$$d\sigma = k_A \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Die Komponente k_z des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_A$ ergibt sich gemäß $k_z = k_A \cos\vartheta$. Daher folgt nach (4.2./9)

$$v_z^2 = \frac{\hbar^2 k_A^2}{m^2} \cos^2\vartheta$$

und nach (16a) für die Energiedichte-Funktion

$$G(\varepsilon) = \frac{\tau}{4\pi^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{k_A^3}{m} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{2}{3} \frac{2\pi}{4\pi^3} \frac{\tau k_A^3}{m} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\tau}{m}, \tag{29}$$

bzw.

$$\boxed{G(\zeta) = \frac{\sqrt{8m}\,\tau}{3\pi^2\hbar^3}\, \zeta^{3/2}}. \tag{30}$$

In **erster Näherung** wird mit $T = 0$ gerechnet. Damit ergibt sich aus (28)

$$K_\nu^{(1)} = \zeta_0{}^\nu G(\zeta_0) = \frac{\sqrt{8m}\,\tau}{3\pi^2\hbar^3}\,\zeta^{\nu+\frac{3}{2}}. \tag{31}$$

Nach (17) und (3.3./6) erhält man

$$j = j_z = K_0 q^2 E = \frac{\sqrt{8m}\,\tau}{3\pi^2\hbar^3}\,\zeta_0{}^{3/2} q^2 E = \frac{\tau N q^2 E}{m} \tag{32}$$

und damit, wenn $q = -e$ gesetzt wird, für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = K_0 e^2 = \frac{Ne^2\tau}{m}. \tag{33}$$

In **zweiter Näherung** wird die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Nach (3.3./12) ist die Ableitung des FERMI-Potentials nach T

$$\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}T} = \frac{\pi^2}{6}\,\frac{k^2T^2}{\zeta_0}. \tag{34}$$

Für Kupfer ergibt sich nach Tab. 4.2.1 und Tab. 3.3.2 bei $T = 10$ K

$$\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}T} = \frac{\pi^2}{6}\,\frac{(1{,}38\cdot 10^{-23})^2\cdot 10}{1{,}7\cdot 1{,}60\cdot 10^{-19}}\ \mathrm{J\,K^{-1}} = 1{,}15\cdot 10^{-26}\ \mathrm{J\,K^{-1}}.$$

Das ist klein gegen

$$\frac{\zeta_0}{T} = \frac{1{,}7\cdot 1{,}60\cdot 10^{-19}}{10}\ \mathrm{J\,K^{-1}} = 2{,}7\cdot 10^{-20}\ \mathrm{J\,K^{-1}}.$$

Werden K_0 und K_1 nach der ersten Näherung berechnet, so ergibt sich

$$K_0{}^{(1)}\zeta_0 - K_1{}^{(1)} = 0. \tag{35}$$

Es verbleibt daher in (17) außer dem von $\boldsymbol{E}$ bewirkten Summanden $K_0{}^{(1)}e^2E$ nur der vernachlässigbar kleine Summand

$$K_0{}^{(1)}e\,\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}T}\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}. \tag{36}$$

In zweiter Näherung folgt aus (28) und (29)

$$K_0{}^{(2)} = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{\tau}{m}\,\zeta^{3/2}\left(1 + \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\,\frac{\pi^2}{6}\,k^2T^2\,\frac{1}{\zeta^2}\right), \tag{37}$$

$$K_1{}^{(2)} = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{\tau}{m}\,\zeta^{5/2}\left(1 + \frac{5}{2}\cdot\frac{3}{2}\,\frac{\pi^2}{6}\,k^2T^2\,\frac{1}{\zeta^2}\right). \tag{38}$$

Das FERMI-Potential ζ liegt in der Größenordnung 1 eV. Für $T = 10$ K erreichen daher die beiden Korrekturglieder in (37) und (38) die Größenordnung

$$\frac{k^2T^2}{\zeta^2} \approx \frac{(1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 10)^2}{(1\cdot 1{,}60\cdot 10^{-19})^2} \approx \frac{10^{-44}}{10^{-38}} = 10^{-6}.$$

Sie haben etwa die gleiche Größe wie der Summand (36). Für das Verhältnis des vom elektrischen Feld ausgelösten Stromes zu dem auf das Temperaturfeld zurückzuführenden Stom er-

halten wir daher nach (17) für $T = 10$ K einen Wert in der Größenordnung

$$\frac{(j)_E}{(j)_{\text{grad}T}} \approx \frac{K_0 e^2 E}{K_0 e \dfrac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}T} \dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}} = \frac{eE}{\dfrac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}T} \dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}} = \frac{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 0{,}1}{1{,}15 \cdot 10^{-26} \cdot 10^4} \approx 10^2.$$

Genauere Aussagen lassen sich aus der Berechnung der Korrekturglieder ableiten. Sie erfordern jedoch bei höheren Temperaturen einen wesentlich größeren Rechenaufwand. Weitere Untersuchungen hierüber werden im übernächsten Problem 4.3.4 durchgeführt.

4.3.3. Wärmestrom und elektrischer Strom

Leiten Sie nach der BOLTZMANN-Gleichung in zweiter Näherung die Verknüpfung zwischen dem elektrischen Strom und dem Wärmestrom in einem Festkörper her. Dabei ist vorauszusetzen, daß die Relaxationszeit τ für elektrische und für thermische Stoßprozesse gleichgesetzt werden kann. Welche Beziehung besteht zwischen der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit?
Bestimmen Sie aus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nach Tabelle 3.3.1. für Kupfer bei 0 °C die Wärmeleitfähigkeit.

Lösung:

Wärmeausgleich und elektrischer Strom sind mit einer Änderung der Entropie des Festkörpers verbunden. Jeder Wärme- und jeder elektrische Strom sind daher von einem Entropiestrom begleitet.
Die Entropieänderung läßt sich nach [3] (3.3./1) gemäß

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T} (\mathrm{d}U - \zeta \, \mathrm{d}N) \tag{1}$$

durch die Änderung der Inneren Energie U und die Änderung der Teilchenzahl N ausdrücken. (Das Chemische Potential μ_C eines Elektronengases ist mit dem FERMI-Potential ζ identisch. Bei Transportprozessen bleibt das Volumen des Festkörpers unverändert.) Für die Änderung der Inneren Energie des Elektronengases infolge des Transportprozesses können wir

$$\mathrm{d}U = \varepsilon \, \mathrm{d}N \tag{2}$$

setzen, wobei ε die kinetische Energie eines Teilchens angibt. Damit folgt

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T} (\varepsilon - \zeta) \, \mathrm{d}N. \tag{3}$$

Die Änderung der Teilchenzahl ergibt sich durch Abzählung der Zustände entsprechend (4.3.2./10):

$$\mathrm{d}N = N \, \mathrm{d}^3v = \frac{1}{4\pi^3} f \mathrm{d}^3k_\mathrm{A} \tag{4}$$

mit $\Omega = 1\,\mathrm{m}^3$. Durch Integration über alle Zustände erhalten wir als Entropiestromdichte

$$\boldsymbol{j}_S = \frac{1}{4\pi^3 T} \int (\varepsilon - \zeta) \boldsymbol{v} \varphi \, \mathrm{d}^3k_\mathrm{A} \tag{5}$$

(vgl. 4.3.2./11). Wegen der Verknüpfung (1) zwischen Wärmeausgleich und Entropiezunahme erhalten wir daraus die **Wärmestromdichte**

$$\boldsymbol{j}_\mathrm{th} = T \boldsymbol{j}_S = \frac{1}{4\pi^3} \int (\varepsilon - \zeta) \boldsymbol{v} \varphi \, \mathrm{d}^3k_\mathrm{A}. \tag{6}$$

Als **Dichte des Energiestromes** definiert man

$$\boldsymbol{j}_\varepsilon = \int \varepsilon \boldsymbol{v} \, \mathrm{d}N = \frac{1}{4\pi^3} \int \varepsilon \boldsymbol{v} \varphi \, \mathrm{d}^3 k_\mathrm{A}. \tag{7}$$

Aus dem Vergleich mit der elektrischen Stromdichte $\boldsymbol{j}$ nach (4.3.2./11) folgt

$$-\frac{1}{4\pi^3} \int \zeta \boldsymbol{v} \varphi \, \mathrm{d}^3 k_\mathrm{A} = -\frac{\zeta}{q} \boldsymbol{j}. \tag{8}$$

Die Dichte des Wärmestromes $\boldsymbol{j}_\mathrm{th}$ ist daher mit der elektrischen Stromdichte $\boldsymbol{j}$ und der Energiestromdichte $\boldsymbol{j}_\varepsilon$ gemäß

$$\boxed{\boldsymbol{j}_\mathrm{th} = \boldsymbol{j}_\varepsilon - \frac{\zeta}{q} \boldsymbol{j}} \tag{9}$$

verknüpft, wobei q die transportierte Ladung kennzeichnet.
Sind $\boldsymbol{E}$ und $\mathrm{grad}_{\boldsymbol{r}}\, T$ gleichgerichtet, so kann man sich auf eine Komponente beschränken und in (6) die Abweichung φ vom Normalzustand der Verteilung durch (4.3.2./8a) ausdrücken. Auf Grund der Definition der Koeffizienten K_ν nach (4.3.2./6) folgt aus (9) und (7) sowie (4.3.2./17)

$$j_\mathrm{th} = (K_1 - \zeta K_0)\, qE - \left([K_2 - 2\zeta K_1 + \zeta^2 K_0] \frac{1}{T} + (K_1 - \zeta K_0) \frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}T} \right) \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}. \tag{10}$$

Diese Gleichung kann zusammen mit der Gleichung (4.3.2./17) für die elektrische Stromdichte als lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der elektrischen Feldstärke und der Wärmestromdichte in Abhängigkeit vom elektrischen Strom und der Temperaturänderung aufgefaßt werden. Durch Auflösen erhalten wir

$$E = \frac{j}{q^2 K_0} + \left(\frac{K_1 - \zeta K_0}{q K_0 T} + \frac{1}{q} \frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}T} \right) \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}, \tag{11}$$

$$j_\mathrm{th} = \frac{K_1 - \zeta K_0}{q K_0} j + \frac{K_1^2 - K_0 K_2}{K_0 T} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}. \tag{12}$$

Bei konstanter Temperatur $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = 0$ folgt mit $q = -e$ aus (11) das **Ohmsche Gesetz**

$$j = \sigma E \tag{13a}$$

mit

$$\sigma = e^2 K_0. \tag{13}$$

Analog dazu ergibt sich aus (12) für den Wärmestrom bei fehlendem elektrischen Strom $j = 0$

$$j_\mathrm{th} = -\varkappa' \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \tag{14a}$$

mit

$$\varkappa' = \frac{K_0 K_2 - K_1^2}{K_0 T}. \tag{14}$$

Wegen (4.3.2./31) ist in erster Näherung $\varkappa' = 0$. Die zweite Näherung führt nach (4.3.2./28) auf

$$K_2^{(2)} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\tau}{m} \zeta^{7/2} \left(1 + \frac{7}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \frac{1}{\zeta^2} \right). \tag{15}$$

Damit erhalten wir aus (14)

$$\varkappa' = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{\tau}{m}\,\zeta^{3/2}\,\frac{1}{3}\,\pi^2 k^2 T. \tag{16}$$

Können die Relaxationszeiten für den elektrischen und für den thermischen Stoßprozeß gleichgesetzt werden, so folgt in Verbindung mit (13) als Verhältnis der elektrischen zur Wärmeleitfähigkeit das **Wiedemann-Franzsche Gesetz**

$$\boxed{\frac{\varkappa'}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T}\,. \tag{17}$$

Die Größe

$$L = \frac{\varkappa'}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2{,}44 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{V^2\,K^{-2}}$$

ist in zweiter Näherung eine Konstante für alle Stoffe. Sie heißt **Lorenz-Zahl.**
Als Wärmeleitfähigkeit des Kupfers bei 0 °C ergibt sich

$$\varkappa' = L\sigma T = 2{,}44 \cdot 10^{-8} \cdot 64{,}5 \cdot 10^6 \cdot 273\ \mathrm{J\,s^{-1}\,m^{-1}\,K^{-1}} = 430\ \mathrm{Wm^{-1}\,K^{-1}}$$
$$= 0{,}103\ \mathrm{kcal\,s^{-1}\,m^{-1}\,K^{-1}}.$$

Der Meßwert beträgt nach Tab. 2.2.2 0,0915 kcal $\mathrm{s^{-1}\,m^{-1}\,K^{-1}} = 383\ \mathrm{Wm^{-1}\,K^{-1}}$.

4.3.4. Seebeck- und Peltier-Effekt

In einem Festkörper, in dem kein elektrischer Strom fließt, jedoch ein Temperaturgefälle vorhanden ist, tritt eine elektrische Feldstärke und als Folge davon eine Thermospannung auf. Diese Erscheinung wird als **Seebeck-Effekt** bezeichnet.
Der **Peltier-Effekt** kennzeichnet einen neben der JOULEschen Stromwärme als Folge des elektrischen Stromes unabhängig vom elektrischen Widerstand auftretenden Wärmestrom. Er tritt auch bei fehlendem Temperaturgefälle in Erscheinung.
Zum **Nachweis des Seebeck-Effektes** verwendet man einen Stromkreis aus zwei verschiedenen Metallen nach Bild 4.3.3 und bringt die Kontaktstellen auf unterschiedliche Temperaturen T_1 und T_2. Berechnen Sie die erzeugte Spannung für ein Thermoelement aus Kupfer und Silber, wenn die eine Kontaktstelle auf Zimmertemperatur $T = 300$ K gehalten, die zweite demgegenüber um 0,1 K erwärmt wird.
Der **Peltier-Effekt** wird aus dem Wärmestrom an der Kontaktstelle zweier Metalle nachgewiesen. Berechnen Sie die erzeugte Wärmestromdichte an der Kontaktstelle zwischen Kupfer und Silber bei Zimmertemperatur, wenn ein elektrischer Strom der Dichte 1 A mm^{-2} fließt.

Lösung:

Die nach dem SEEBECK-Effekt infolge des Temperaturgefälles auftretende elektrische Feldstärke folgt aus (4.3.3./11), wenn die elektrische Stromdichte j gleich Null gesetzt wird:

$$E = \left(\Sigma + \frac{1}{q}\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}T}\right)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = S\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} + \frac{1}{q}\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}z}. \tag{1a}$$

Der SEEBECK-Koeffizient Σ ist durch

$$\Sigma = \frac{K_1 - \zeta K_0}{q K_0 T} \tag{1}$$

gegeben. Die Aufspaltung von E in zwei Summanden nach (1a) ist wegen des experimentellen Nachweises zweckmäßig.

Ebenso ergibt sich der nach dem PELTIER-Effekt infolge des elektrischen Feldes auftretende Wärmestrom aus (4.3.3./12), wenn $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = 0$ angenommen wird:

$$j_{\mathrm{th}} = \Pi j \tag{2a}$$

mit

$$\Pi = \frac{K_1 - \zeta K_0}{q K_0} = \Sigma T. \tag{2}$$

Wegen (4.3.2./35) ist $K_1 - \zeta K_0$ in erster Näherung gleich Null. In zweiter Näherung ergibt sich im Zusammenhang mit (4.3.2./37) und (4.3.2./38)

$$\Pi = \frac{1}{2} \frac{\pi^2 k^2 T^2}{q \zeta_0} \tag{3}$$

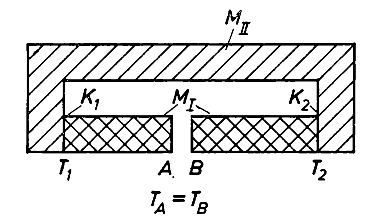


Bild 4.3.3. Thermospannung U_{AB} nach dem SEEBECK-Effekt

und damit aus (2)

$$\Sigma = \frac{1}{2} \frac{\pi^2 k^2 T}{q \zeta_0}. \tag{4}$$

Die Feldstärke auf Grund des SEEBECK-Effektes macht sich in Form der Thermospannung bemerkbar. In einem offenen Stromkreis aus zwei verschiedenen Metallen nach Bild 4.3.3, deren Kontaktstellen auf unterschiedlichen Temperaturen gehalten werden, erhält man für die Spannung zwischen den beiden Endstellen A und B

$$U_{AB} = -\int_A^B E \,\mathrm{d}z = -\int_A^B \Sigma \,\mathrm{d}T - \frac{1}{q} \int_A^B \mathrm{d}\zeta. \tag{5}$$

Im folgenden wird $q = -e$ gesetzt.

Die Punkte A und B befinden sich beim experimentellen Nachweis des SEEBECK-Effektes nach Bild 4.3.3 auf gleicher Temperatur $T_A = T_B$ im Material I. Das FERMI-Potential ist eine Zustandsfunktion. Es gilt $\zeta_A = \zeta_B$. Daher verschwindet das zweite Integral in (5), und es verbleibt nur der Summand mit dem SEEBECK-Koeffizienten Σ. Dieses Integral läßt sich wie folgt aufspalten:

$$U_{AB} = -\int_A^{K_1} \Sigma_{\mathrm{I}} \,\mathrm{d}T - \int_{K_1}^{K_2} \Sigma_{\mathrm{II}} \,\mathrm{d}T - \int_{K_2}^{B} \Sigma_{\mathrm{I}} \,\mathrm{d}T.$$

Die Integration erfolgt über die Temperatur. In den benachbarten Punkten A und B stimmt diese überein: $T_A = T_B = T_0$. Für die Kontaktstellen gilt $T_{K_1} = T_1$, $T_{K_2} = T_2$. Wir können daher

schreiben

$$U_{AB} = \int_{T_1}^{T_0} \Sigma_{\mathrm{I}}\,\mathrm{d}T + \int_{T_0}^{T_2} \Sigma_{\mathrm{I}}\,\mathrm{d}T - \int_{T_1}^{T_2} \Sigma_{\mathrm{II}}\,\mathrm{d}T.$$

Definiert man

$$U_i(T) = \int_0^T \Sigma_i\,\mathrm{d}T \qquad (i = \mathrm{I}, \mathrm{II}), \tag{6}$$

so folgt

$$U_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} (\Sigma_{\mathrm{I}} - \Sigma_{\mathrm{II}})\,\mathrm{d}T = [U_{\mathrm{I}}(T_2) - U_{\mathrm{I}}(T_1)] - [U_{\mathrm{II}}(T_2) - U_{\mathrm{II}}(T_1)]. \tag{7}$$

Mit dem SEEBECK-Koeffizienten nach (4) ergibt sich aus (7)

$$U_{AB} = -\frac{\pi^2 k^2}{4e}\left(\frac{1}{\zeta_{0\mathrm{I}}} - \frac{1}{\zeta_{0\mathrm{II}}}\right)(T_2{}^2 - T_1{}^2). \tag{8}$$

Soll hiernach eine Thermospannung auftreten, so müssen nicht nur die FERMI-Kanten ζ_0 bzw. die aus ihnen abzuleitenden SEEBECK-Koeffizienten Σ der zwei Metalle voneinander abweichen, auch die beiden Kontaktstellen des Stromkreises müssen sich auf verschiedenen Temperaturen befinden.
Für $T_1 = T$, $T_2 = T + \Delta T$ folgt aus (8)

$$U_{AB} = -\frac{\pi^2 k^2}{2e}\left(\frac{1}{\zeta_{0\mathrm{I}}} - \frac{1}{\zeta_{0\mathrm{II}}}\right) T\,\Delta T. \tag{9}$$

Der PELTIER-Effekt läßt sich experimentell aus der Wärmestauung an der Kontaktstelle zweier verschiedener Metalle nachweisen. Im Metall I tritt infolge des PELTIER-Effektes der Wärmestrom $\Pi_{\mathrm{I}} j$, im Metall II der Wärmestrom $\Pi_{\mathrm{II}} j$ auf. An der Kontaktstelle wird daher die Wärmestromdichte

$$j_\Pi = (\Pi_1 - \Pi_2)\, j \tag{10}$$

bzw. mit dem PELTIER-Koeffizienten nach (3)

$$j_\Pi = -\frac{\pi^2 k^2 T^2}{2e}\left(\frac{1}{\zeta_{0\mathrm{I}}} - \frac{1}{\zeta_{0\mathrm{II}}}\right) j \tag{11}$$

beobachtet.
Für die infolge des SEEBECK-Effektes erzeugte Spannung ergibt sich mit den vorliegenden Größen und den Werten nach Tab. 4.2.1 aus (9)

$$U_{AB} = -\frac{3{,}14^2 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23})^2}{2 \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}\left(\frac{1}{5{,}5} - \frac{1}{1{,}7}\right) 300 \cdot 0{,}1\ \mathrm{V} = 0{,}45\ \mu\mathrm{V}.$$

Der Wärmestrom an einer Kontaktstelle wird nach (11) gleich

$$j_\Pi = -\frac{3{,}14^2 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23})^2 \cdot 300^2}{2 \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}\left(\frac{1}{5{,}5} - \frac{1}{1{,}7}\right) 10^6\ \mathrm{J\,m^{-2}\,s^{-1}}$$
$$= 1{,}35\ \mathrm{kW\,m^{-2}} = 0{,}32\ \mathrm{kcal\,m^{-2}\,s^{-1}}.$$

4.3.5.* Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für $T \gg T_{\mathrm{D}}$

Wird an das Kristallgitter ein äußeres Feld gelegt, so bildet sich in Wechselwirkung mit den mechanischen Schwingungen der Kristallbausteine ein stationäres Gleichgewicht in der Verteilung der Festkörperelektronen auf die Phasenzellen aus. Die Bestimmung der Verteilungs-

funktion $f = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A)$ erfordert die Lösung der BOLTZMANN-Gleichung. Aus $f = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_A)$ lassen sich die Leitfähigkeitseigenschaften ableiten.

Bei der Wechselwirkung zwischen dem Gitter und den Elektronen werden Gitterschwingungen bzw. Phononen emittiert oder absorbiert, wobei das stoßende Elektron von einem durch $\boldsymbol{k}_A$ gekennzeichneten Zustand in einen Zustand $\boldsymbol{k}_A'$ übergeht. Die mittlere Lebensdauer $\tau = \tau(\boldsymbol{k}_A)$ eines Elektronenzustandes $\boldsymbol{k}_A$ im Festkörper ist daher begrenzt.

Das mechanische Schwingungsfeld kann als System harmonischer Oszillatoren aufgefaßt werden; es ist gequantelt. Der Zusammenhang zwischen den **Gitterschwingungen** und den **Elektronenübergängen** unter Phononenemission oder -absorption wird quantenmechanisch aus dem HAMILTON-Operator des harmonischen Oszillators abgeleitet [26]. Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{n'n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)$ folgt mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung [26]. Als Wahrscheinlichkeit, daß im mechanischen Schwingungsfeld ein Elektron mit der Energie W und dem Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_A$ in einen Zustand W', $\boldsymbol{k}_A'$ übergeht, erhält man

$$P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A) = \frac{\pi \Omega_0}{M w_K \Omega} C^2 \boldsymbol{K}^2 [N_K \delta(W' - W - \hbar w_K) + (N_K + 1)\,\delta(W' - W + \hbar w_K)]. \tag{1}$$

Darin bedeutet δ die DIRACsche Deltafunktion (vgl. 4.1.1/2 und 4.1.1./3 mit $c = 1$). N_K gibt als Eigenwert der SCHRÖDINGER-Gleichung die Zahl der longitudinalen Gitterschwingungen bzw. Phononen im quantisierten Schwingungsfeld mit dem Wellenzahlvektor $\boldsymbol{K}$ an. w_K bedeutet die Kreisfrequenz der mechanischen Schwingung. Der Faktor C ist eine materialabhängige Konstante, deren Wert sich aus der Normierungsbedingung ergibt. Er heißt Kopplungsfaktor. M bedeutet die reduzierte Masse der oszillierenden Kristallbausteine.

Wegen

$$W' - W = \hbar w_K \tag{2}$$

für Absorptionsprozesse und

$$W' - W = -\hbar w_K \tag{3}$$

für Emissionsprozesse wird infolge der Eigenschaften der δ-Funktion immer nur einer der beiden Summanden in (1) wirksam, so daß Absorptions- und Emissionsprozesse gemeinsam erfaßt werden können.

Bestimmen Sie durch Lösung der linearisierten BOLTZMANN-Gleichung die Relaxationszeit der Elektronenzustände unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$. Entwickeln Sie daraus die Formel für die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Bestimmen Sie die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit eines Metalles, wenn die Temperatur von 400 °C auf 500 °C erhöht wird. Vergleichen Sie das Ergebnis der Rechnung mit den Daten für Kupfer nach Tab. 4.3.2.

Lösung:

Die Elektronen geben bei Stößen mit den oszillierenden Kristallbausteinen einen Teil ihrer Energie an das Gitter ab, das sich dabei erwärmt. Das Stoßglied wird nach (4.3./10) in der Form

$$\left(\frac{\partial(f - f_0)}{\partial t}\right)_S = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_S = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \{P_{n,n'}(\boldsymbol{k}_A, \boldsymbol{k}_A')\, f(\boldsymbol{k}_A')\, [1 - f(\boldsymbol{k}_A)] - P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)\, f(\boldsymbol{k}_A)\, [1 - f(\boldsymbol{k}_A')]\}\, d^3\boldsymbol{k}_A' \tag{4}$$

geschrieben. Können wir $\text{grad}_{\boldsymbol{r}} f = 0$ annehmen, so folgt nach (4.3./9) für das Feldglied

$$-\left(\frac{\partial(f - f_0)}{\partial t}\right)_F = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_F = \frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar}\, \text{grad}_{\boldsymbol{k}_A} f_0. \tag{5a}$$

Wir berücksichtigen

$$\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_\mathrm{A}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial W}\,\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_\mathrm{A}} W = -\frac{f_0(1-f_0)}{kT}\,\hbar\boldsymbol{v} \tag{5b}$$

nach (4.2./9) und (4.3./18). Aus (5a) erhalten wir

$$-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)_\mathrm{F} = q\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}\,\frac{\partial f_0}{\partial W} = -\frac{f_0(1-f_0)}{kT}\,q\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}. \tag{5}$$

Nach (4.3./12) läßt sich das Stoßglied durch die Relaxationszeit τ ausdrücken. Aus der nach (4.3./15) und (4.3./22) linearisierten **Boltzmann-Gleichung** (4.3./2) ergibt sich mittels (4) und (5)

$$-\frac{\varphi}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int\left\{P_{n',n}(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}',\boldsymbol{k}_\mathrm{A})\,f_0(1-f_0)\left[\frac{\varphi'}{f_0'(1-f_0)} - \frac{\varphi}{f_0(1-f_0)}\right]\right\}\mathrm{d}^3k_\mathrm{A}'$$

$$= -\frac{f_0(1-f_0)}{kT}\,q\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}. \tag{6}$$

Mit dem Ansatz

$$\varphi = \varphi(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}) = -\frac{\partial f_0}{\partial W}\,\Psi = \frac{f_0(1-f_0)}{kT}\,\Psi(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}) \tag{7}$$

folgt hieraus, wenn man berücksichtigt, daß nur über die Zustände nach dem Stoß integriert und $q = -e$ gesetzt wird,

$$-\frac{\Psi}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3(1-f_0)}\int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}',\boldsymbol{k}_\mathrm{A})\,(1-f_0')\,(\Psi'-\Psi)\,\mathrm{d}^3k_\mathrm{A}' = e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}. \tag{8}$$

Wir lösen diese Integralgleichung, indem wir nach (8)

$$\Psi = \Psi(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}) = -e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}\tau, \quad \Psi' = \Psi(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}') = -e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}'\tau' \tag{9}$$

in den Integranden einsetzen. Dabei sind

$$\tau = \tau(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}), \qquad \tau' = \tau(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}')$$

die von $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ bzw. $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}'$ abhängigen Relaxationszeiten. $\boldsymbol{v}$ und $\boldsymbol{v}'$ bedeuten die Geschwindigkeiten vor und nach dem Stoß. Aus (8) folgt mittels (9)

$$\frac{\Omega}{8\pi^3(1-f_0)}\int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}',\boldsymbol{k}_\mathrm{A})\,(1-f_0')\boldsymbol{E}\cdot(\boldsymbol{v}\tau-\boldsymbol{v}'\tau')\,\mathrm{d}^3k_\mathrm{A}' = \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}. \tag{10}$$

Die von einem stoßenden Elektron an das Gitter abgegebene **Energie** ist von der Größenordnung $\hbar w_\mathrm{K}$. Sie ist für $T \gg T_\mathrm{D}$ (Debye-Temperatur nach Gl. 2.2./26) klein gegen kT, so daß in der Fermi-Dirac-Verteilung keine wesentliche Änderung eintritt. Wir können daher $f_0' = f_0$ setzen und erhalten aus (10) die Integralgleichung

$$\frac{\Omega}{8\pi^3}\int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}',\boldsymbol{k}_\mathrm{A})\boldsymbol{E}\cdot(\boldsymbol{v}\tau-\boldsymbol{v}'\tau')\,\mathrm{d}^3k_\mathrm{A}' = \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}. \tag{10a}$$

Da nach Tab. 2.2.1 für die meisten Metalle die Debye-Temperatur sehr niedrig ist, kann (10a) im allgemeinen bereits für Zimmertemperatur verwendet werden.
Als ersten Näherungsansatz nehmen wir an, daß τ für alle Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ gleich ist, so daß wir (10a) mittels $\tau = \tau'$ lösen können. Die Größe

$$\frac{\Omega}{8\pi^3\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}}\int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_\mathrm{A}',\boldsymbol{k}_\mathrm{A})\boldsymbol{E}\cdot(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}')\,\mathrm{d}^3k'_\mathrm{A} = \frac{1}{\tau} \tag{11}$$

gibt in diesem Falle die relative Änderung der **Geschwindigkeitskomponente** in Richtung $\boldsymbol{E}$ durch Stöße an. Für ein vor dem Stoß in Richtung $\boldsymbol{E}$ bewegtes Teilchen erhalten wir nach Bild 4.3.4, wenn wir berücksichtigen, daß im Mittel die Beträge der Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A$ und $\boldsymbol{k}_A'$ gleich sind,

$$\frac{\boldsymbol{E} \cdot (\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}')}{\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{v}} = \frac{v - v_E'}{v} = \frac{\Delta k_A}{k_A} = \frac{\boldsymbol{K}^2}{2\boldsymbol{k}_A{}^2}. \tag{12}$$

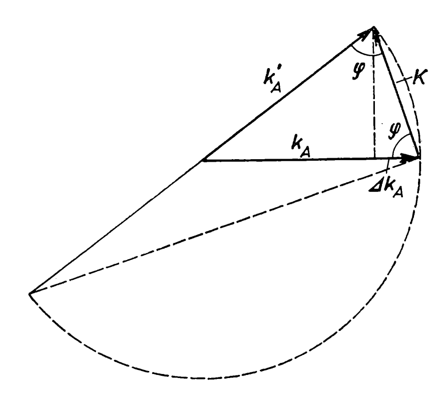


Bild 4.3.4. Zur Ableitung der Beziehung (4.3.5./12). Genähert gilt $\cos\varphi = \frac{\Delta k_A}{K} = \frac{K}{2k_A}$

Dementsprechend ergibt sich für $\tau = \tau'$ an Stelle der Gleichung (11)

$$\frac{\Omega}{8\pi^3} \int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A) \frac{\boldsymbol{K}^2}{2\boldsymbol{k}_A{}^2} \, d^3k_A' = \frac{1}{\tau}. \tag{11a}$$

Das Differential d^3k_A' folgt mittels

$$d^3k' = d\sigma \, dk_\sigma'. \tag{4.2.8./6}$$

Darin ist

$$dk_\sigma' = \frac{dW'}{|\text{grad}_{\boldsymbol{k}_A'} W'|}. \tag{4.2.8./7}$$

Durch die Bedingung

$$\boldsymbol{k}_A - \boldsymbol{k}_A' = \pm \boldsymbol{K} \tag{2.2./6}$$

ist die Auswahlmöglichkeit der Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A'$ bei vorgegebenem $\boldsymbol{k}_A$ eingeschränkt. $\boldsymbol{b}$ ist in (2.2./6) gleich Null, da $\boldsymbol{k}_A'$ aus dem reduzierten Bereich zu entnehmen ist.
Die Anzahl der longitudinalen Wellen eines Kristalls mit dem Volumen $V = \Omega$ im Bereich der Kreisfrequenzen $w \ldots w + dw$ bzw. der Wellenzahlen $K \ldots K + dK$ ist nach (2.2./18) gleich

$$\Omega \frac{w^2 \, dw}{2\pi^2 V_{sL}^3} = \frac{\Omega}{8\pi^3} 4\pi K^2 \, dK. \tag{13}$$

Darin bezeichnet der erste Faktor $\frac{\Omega}{8\pi^3}$ nach (4.2.8./3) die Anzahl der Ausbreitungsvektoren, bezogen auf die Volumeneinheit des reziproken Raumes. Der zweite Faktor $4\pi K^2 \, dK$ gibt den Bereich zulässiger Wellenzahlvektoren $\boldsymbol{K}$ an. Sie enden in einer Kugelschale mit dem Radius $\boldsymbol{K}$ und der Dicke dK.

Legt man das BLOCH-Theorem (4.2./6) zugrunde, so wird durch die Energie W der Betrag k_A' für die Ausbreitungsvektoren festgelegt. Bei vorgegebenem Ausbreitungsvektor $\boldsymbol{k}_A$ und festgelegtem Betrag K liegen die Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A' = \boldsymbol{k}_A'(W)$, die (2.2./6) erfüllen, auf einem Kreiskegel. Sein Grundkreis hat den Umfang $2\pi K$. Ist ein Bereich von Wellenzahlen $K \dots K + \mathrm{d}K$ vorgegeben, so enden die zulässigen Ausbreitungsvektoren $\boldsymbol{k}_A'$ auf einem Kreisring der Fläche

$$\mathrm{d}\sigma = 2\pi K\,\mathrm{d}K. \tag{14}$$

Nach (4.2.8./6) folgt somit

$$\mathrm{d}^3k_A' = \mathrm{d}\sigma\,\mathrm{d}k_\sigma' = \frac{2\pi K\,\mathrm{d}K\,\mathrm{d}W'}{|\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_A} W'|}. \tag{15}$$

Wir setzen (15) zusammen mit (1) in (11a) ein und führen die Integration über die δ-Funktion aus. Es verbleibt, wenn $|\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_A} W'| = \hbar v'$ sowie $\hbar^2 k_A{}^2 = m^2 v^2$ und genähert $v' = v$ gesetzt wird, nur noch das Integral über den verfügbaren Wellenzahlbereich

$$\frac{C^2 \Omega_0 \hbar}{8\pi M m^2 v^3} \int \frac{(2N_K + 1)\,K^5\,\mathrm{d}K}{w_K} = \frac{1}{\tau}. \tag{16}$$

Die Größe der Wellenzahlen K ist nach oben hin durch die Festlegung (2.2./21) der **Debyeschen Grenzfrequenz**

$$\nu_g = \frac{K_g v_S}{2\pi}$$

beschränkt, wobei $v_S = \dfrac{w_K}{K}$ die Phasengeschwindigkeit der mechanischen Welle bedeutet. Aus (2.2./21) bzw. (2.2./22) ergibt sich für die obere Grenze der Wellenzahlen

$$K_g = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{\Omega_0}}. \tag{17}$$

Die untere Grenze ist Null. Das Integral (16) läuft somit von Null bis K_g. Drückt man (16) durch ein Integral über die Kreisfrequenzen w_K aus, so ergibt sich

$$\frac{C^2 \Omega_0 \hbar}{8\pi M m^2 v^3} \int\limits_0^{\frac{kT_D}{\hbar}} \frac{(2N_K + 1)\,w_K{}^4\,\mathrm{d}w_K}{v_S{}^6} = \frac{1}{\tau}. \tag{18}$$

Als Anzahl der longitudinalen Gitterschwingungen erhält man nach (2.2./10) für $kT \gg \hbar w_K$

$$N_K = \frac{kT}{\hbar w_K}, \quad N_K + 1 = \frac{kT}{\hbar w_K}. \tag{19}$$

Berücksichtigen wir $w_K = v_S K$ und führen die Integration in (16) aus, so folgt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{9\pi^3}{4} \frac{\hbar^2 C^2 T}{\Omega_0 M m^2 v^3 k T_D{}^2}. \tag{20}$$

Als spezifische elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen ergibt sich damit nach (3.3./5), wenn die Relaxationszeit gleich der halben Stoßzeit gesetzt wird und wenn man die auftretenden Zahlen zu einem gemeinsamen Faktor 1/70 zusammenfaßt,

$$\sigma = \sigma_{T \gg T_D} = \frac{N e^2 \Omega_0 M m v^3 k T_D}{70 \hbar^2 C^2} \frac{T_D}{T}. \tag{21}$$

Wichtig an dieser Formel ist die Proportionalität der elektrischen Leitfähigkeit mit $\frac{1}{T}$, die experimentell für hohe Temperaturen gut bestätigt wird.
Mit den vorgegebenen Temperaturwerten folgt unabhängig vom Material

$$\frac{\sigma_{773,2}}{\sigma_{673,2}} = \frac{673{,}2}{773{,}2} = 0{,}871.$$

Nach den experimentellen Werten in Tab. 4.3.2. erhält man für Kupfer

$$\frac{\sigma_{773,2}}{\sigma_{673,2}} = \frac{0{,}3101}{0{,}3623} = 0{,}856.$$

4.3.6.* Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für $T \ll T_D$

Bei tiefen Temperaturen führt der Ansatz konstanter Relaxationszeit zur Lösung der Integralgleichung (4.3.5./10) nicht mehr zum Ziel.
Wegen des Energieaustausches zwischen den Elektronen und den oszillierenden Kristallbausteinen muß zwischen $f_0 = f(\boldsymbol{k}_A)$ und $f_0' = f_0(\boldsymbol{k}_A')$ unterschieden werden. f_0' ist davon abhängig, ob ein Emissions- oder ein Absorptionsprozeß vorliegt.
Stellen Sie die Formel für die spezifische elektrische Leitfähigkeit für tiefe Temperaturen $T \ll T_D$ auf. Berechnen Sie diese für Blei bei 15 K.

Lösung:

Zur Lösung der Integralgleichung (4.3.5./10) setzen wir in erster Näherung $\tau = \tau(W)$ an und führen die Rechnung mit einem **Mittelwert** $\bar{\tau}$ durch. Für diesen ergibt sich mittels (4.3.5./12)

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{\Omega}{8\pi^3(1 - f_0)} \int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A) \frac{\boldsymbol{K}^2}{2\boldsymbol{k}_A^2} (1 - f_0') \, d^3k_A'. \tag{1}$$

An Stelle der für hohe Temperaturen gültigen Beziehung (4.3.5./18) erhalten wir

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{C\Omega_0\hbar}{8\pi M m^2 v^3(1 - f_0)} \int\limits_0^{\omega_{Kg}} \frac{[N_K(1 - f_0')_{\text{abs}} + (N_K + 1)(1 - f_0')_{\text{em}}]\, \omega_K^4 \, d\omega_K}{v_s^6}. \tag{2}$$

In der Formel (3.3./7a) für die Zustandsfunktion f_0' der gestoßenen Elektronen setzen wir

$$\varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar\omega_K$$

(oberes Vorzeichen für Absorption, unteres für Emission) und nehmen die Energie vor dem Stoß gleich dem FERMI-Potential ζ an. Ferner setzen wir

$$x = \frac{\hbar\omega_K}{kT}.$$

Damit ergibt sich

$$f'_{0\text{abs}} = \frac{1}{e^{-x} + 1}, \quad f'_{0\text{em}} = \frac{1}{e^{x} + 1}. \tag{3}$$

Für die Anzahl der **Phononen** nach (2.2./10) erhalten wir bei rein longitudinalen Schwingungen

$$N_K = \frac{1}{e^x - 1}, \quad N_K + 1 = \frac{1}{1 - e^{-x}}. \tag{4}$$

Setzt man (3) und (4) in (2) ein, folgt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{9\pi^3 \hbar^2 C^2 T^5}{\Omega_0 M m^2 v^3 k T_D{}^6} \int\limits_0^{T_D/T} \frac{x^4 \, dx}{(1 + e^{-x})(e^x - 1)}. \tag{5}$$

Der Ausdruck e^x im Nenner ist für die obere Grenze bereits so groß, daß anstatt bis $\frac{T_D}{T}$ bis ∞ integriert werden kann. Den Summanden e^{-x} im Nenner kann man bei der Integration in erster Näherung ebenfalls vernachlässigen. Für das verbleibende Integral folgt nach [3] (4.1.3./8)

$$\int\limits_0^\infty \frac{x^4}{e^x - 1} = \Gamma(5)\,\zeta(5) = 4! \cdot 1{,}0369 = 24{,}89 \approx 25.$$

Hieraus ergibt sich mit $9\pi^3 4!\, 1{,}0369 \approx 7000$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{7000\, \hbar^2 C^2}{\Omega_0 M m^2 v^3 k T_D} \left(\frac{T}{T_D}\right)^5 \tag{6}$$

und für die elektrische Leitfähigkeit nach (3.3./5)

$$\sigma = \sigma_{T \ll T_D} = \frac{N e^2 \Omega_0 \cdot M m v^3 k T_D}{7000\, \hbar^2 C^2} \left(\frac{T_D}{T}\right)^5. \tag{7}$$

Bei tiefen Temperaturen wächst σ proportional $\frac{1}{T^5}$, wie experimentell gut bestätigt wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß (7) ebenso wie (4.3.5./21) für reine Elektronenleitfähigkeit im idealen Gitter gilt. Der Einfluß von Gitterstörungen, der als Restwiderstand besonders bei tiefen Temperaturen hervortritt, wird in der abgeleiteten Theorie nicht erfaßt.
Aus dem Vergleich der Formeln (4.3.5./21) und (7) erhält man als Verhältnis der Leitfähigkeiten bei hohen und bei tiefen Temperaturen

$$\frac{\sigma_{T_1 \ll T_D}}{\sigma_{T_2 \gg T_D}} = \frac{T_D{}^4}{100} \frac{T_2}{T_1{}^5}. \tag{8}$$

Für die spezifische Leitfähigkeit des Bleis bei 15 K folgt aus (7) mit der DEBYE-Temperatur nach Tab. 2.2.1 und der Leitfähigkeit bei 0 °C nach Tab. 3.3.1

$$\sigma_{15} = \frac{5{,}2 \cdot 10^6 \cdot 90^4 \cdot 273}{100 \cdot 15^5} \Omega^{-1}\,m^{-1} = 236 \cdot 5{,}2 \cdot 10^6\, \Omega^{-1}\,m^{-1} = 1{,}23 \cdot 10^9\, \Omega^{-1}\,m^{-1}.$$

Wie aus dem Vergleich mit Tab. 4.3.2 hervorgeht, ist dieser Wert infolge der genannten Störeinflüsse sowie infolge der Ungenauigkeiten bei den Näherungen um einen Faktor 4 zu groß.



Aufgaben

A 4.3.1. Für elastische Stöße, bei denen sich nur die Ausbreitungsrichtung, nicht jedoch die Energie ändert, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{n,n'}(\boldsymbol{k}_A, \boldsymbol{k}_A')$ und $P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)$ gleich. Wie lautet auf Grund dessen das Stoßglied in der BOLTZMANN-Gleichung?

A 4.3.2. An Silber wird ein homogenes elektrisches Feld der Stärke $E = 1\ \mathrm{V\ m^{-1}}$ gelegt. Die Temperatur sei konstant und betrage 0 °C. Bestimmen Sie für ein mit der Grenzgeschwindigkeit

$$v_F = \sqrt{\frac{2\zeta_0}{m}} = 1{,}38 \cdot 10^6\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

senkrecht zum elektrischen Feld bewegtes Elektron die Abweichung φ vom Normalzustand f_0 nach der FERMI-DIRAC-Statistik.

A 4.3.3. Bestimmen Sie zur vorangegangenen Aufgabe φ für $v = v_z = 0{,}99\ v_F$ und $v = v_z = 1{,}01\ v_F$.

A 4.3.4. In Silber bestehe ein Temperaturgefälle $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\varepsilon} = 100\ \mathrm{K\ cm^{-1}}$. Bestimmen Sie für einen Punkt mit der Temperatur 0 °C die Dichtefunktion der in Richtung des Temperaturgefälles mit der Geschwindigkeit $v = 10^5\ \mathrm{m\,s^{-1}}$ bewegten Elektronen. Wie groß ist die Abweichung φ vom Normalzustand nach der FERMI-DIRAC-Statistik?

A 4.3.5. Untersuchen Sie zur vorangegangenen Aufgabe die Verteilungsdichte und die Abweichung vom Normalzustand, wenn die Bewegung senkrecht zum Temperaturgradienten erfolgt.

A 4.3.6. Die Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums beträgt bei 0 °C nach Tabelle 2.2.2 $57{,}8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{kcal\ m^{-1} K^{-1}\ s^{-1}} = 242\,\mathrm{W m^{-1} K^{-1}}$. Berechnen Sie daraus auf Grund der Verknüpfung zwischen dem Wärmestrom und dem elektrischen Strom die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums bei 0 °C.

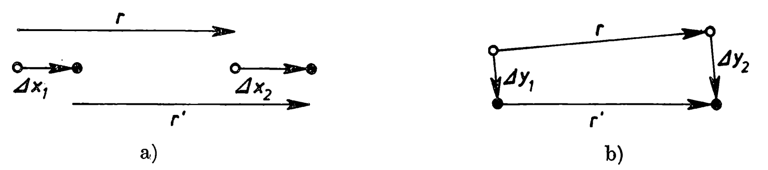


Bild 4.3.5. Abstandsänderung. a) bei longitudinalen, b) bei transversalen Schwingungen

A 4.3.7. Zwischen der oberen und der unteren Seite einer 0,2 mm dicken Silberfolie wird einmal ein Temperaturunterschied von 10 K, das andere Mal eine Potentialdifferenz von 0,001 V gelegt. Bestimmen Sie größenordnungsmäßig das Verhältnis der ausgelösten elektrischen Ströme bei Zimmertemperatur $T = 300$ K.

A 4.3.8. Welche Stärke hat das in Silber durch einen Temperaturgradienten $10^5\ \mathrm{K\ m^{-1}}$ bei 0 °C erzeugte elektrische Feld?

A 4.3.9. Berechnen Sie die Wärmestromdichte, die von einem elektrischen Strom mit der Stromdichte $1\ \mathrm{A\ mm^{-2}}$ bei 0 °C ausgelöst wird.

A 4.3.10. In Kupfer wird durch Elektronentransport eine elektrische Stromdichte von $2\ \text{A mm}^{-2}$ und durch ein Temperaturgefälle eine gleichgerichtete Wärmestromdichte von $1\ \text{cal mm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ erzeugt. Berechnen Sie die resultierende Energiestromdichte bei 0 °C.

A 4.3.11. Berechnen Sie die elektrische Leitfähigkeit des Silbers bei 500 °C im Vergleich zur elektrischen Leitfähigkeit bei 0 °C. Vergleichen Sie das Ergebnis der Rechnung mit dem Wert nach Tab. 4.3.2 und deuten Sie die Abweichung.

A 4.3.12. Berechnen Sie für Kupfer aus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma = 64 \times 10^6\ \Omega^{-1}\ \text{m}^{-1}$ bei 0 °C die Elektronenleitfähigkeit bei $T = 4{,}2$ K. Vergleichen Sie das Ergebnis mit der elektrischen Leitfähigkeit nach Tab. 4.3.2.

A 4.3.13. Wie groß ist mit dem Widerstandswert nach Tab. 4.3.2 die Relaxationszeit τ der Elektronen in Kupfer bei $T = 4{,}2$ K (zusätzliche Werte nach Tab. 3.3.1 bis Tab. 3.3.3)?

A 4.3.14. Geben Sie den Temperaturkoeffizienten α des elektrischen Widerstandes nach (4.3.5./21) für $T \gg T_D$ und nach (4.3.6./7) für $T \ll T_D$ an, wenn $\sigma_T = \sigma_{T_0}(1 + \alpha[T - T_0])$ gesetzt wird.

A 4.3.15. Untersuchen Sie unter der Voraussetzung kleiner Auslenkungen den Beitrag der transversalen Schwingungen des Gitters auf die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zum Beitrag der longitudinalen Schwingungen (vgl. Bild 4.3.5).

4.4. Meßverfahren zur Bestimmung der Fermi-Flächen und der mittleren freien Weglänge in Festkörpern

E Einführung

Fermi-Flächen

Die Flächen konstanter Energie $\boldsymbol{k}_A = \boldsymbol{k}_A(W_0)$ im reziproken Raum heißen FERMI-Flächen. Sie sind im allgemeinen keine Kugeln, wie sich nach dem BLOCH-Theorem gemäß (4.2./6) ergibt, sondern haben eine wesentlich kompliziertere Gestalt. Ihre experimentelle Ermittlung erfolgt nach verschiedenen Meßverfahren. Diese lassen sich theoretisch aus der Verknüpfung zwischen den FERMI-Flächen und den Bahnkurven der Elektronen im direkten Raum bei Anwesenheit eines Magnetfeldes ableiten.

Die Kenntnis der FERMI-Flächen ermöglicht es, die funktionelle Abhängigkeit

$$W = W(\boldsymbol{k}_A)$$

zu berechnen.

Bewegung quasifreier Elektronen im Magnetfeld

Die Geschwindigkeit eines Elektrons im Festkörper ist unabhängig von der speziellen Form der Funktion $W = W(\boldsymbol{k}_A)$ allgemein durch die Formel

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\, \text{grad}_{\boldsymbol{k}_A} W = \frac{1}{\hbar}\, \frac{\text{d}W}{\text{d}\boldsymbol{k}_A} \tag{1}$$

bestimmt (vgl. 4.2./9 bzw. 4.2.4./1).

Für die Änderung $\mathrm{d}W$ der Elektronenenergie unter dem Einfluß einer äußeren Kraft $\boldsymbol{F}$ gilt allgemein

$$\mathrm{d}W = \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{v}\, \mathrm{d}t. \tag{2}$$

Setzt man (1) in (2) ein, so ergibt sich für die Änderung der Elektronenenergie im Festkörper unter der Einwirkung einer äußeren Kraft

$$\mathrm{d}W = \frac{1}{\hbar} \boldsymbol{F} \cdot \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}_\mathrm{A}} W\, \mathrm{d}t = \frac{1}{\hbar} \boldsymbol{F} \cdot \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}\, \mathrm{d}t. \tag{3}$$

Für die Änderung des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$ eines Festkörperelektrons im äußeren Kraftfeld $\boldsymbol{F}$ folgt daraus

$$\hbar \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F}. \tag{4}$$

Bei magnetischen Kräften gilt nach der LORENTZ-Gleichung $\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}$, so daß sich für die zeitliche Änderung des Ausbreitungsvektors unter dem Einfluß eines Magnetfeldes

$$\boldsymbol{F} = \hbar \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -e\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B} \tag{5}$$

ergibt.

Hat das magnetische Feld die Richtung der z-Achse, so erhält man aus (5) in Verbindung mit (1)

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -eBv_y = -\frac{eB}{\hbar} \frac{\partial W}{\partial k_y}, \tag{6a}$$

$$\hbar \frac{\mathrm{d}k_y}{\mathrm{d}t} = eBv_x = \frac{eB}{\hbar} \frac{\partial W}{\partial k_x}, \tag{6b}$$

$$\hbar \frac{\mathrm{d}k_z}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{6c}$$

Die Elektronenenergie ist im Magnetfeld konstant:

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{k}_\mathrm{A}} \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = \hbar (v_x, v_y, v_z) \cdot \frac{eB}{\hbar} \begin{pmatrix} -v_y \\ v_x \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \tag{7}$$

Das gleiche gilt nach (6c) für die Komponente k_z des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_\mathrm{A}$. Wird daher die Bewegung des Elektrons im homogenen Magnetfeld auf den reziproken Raum abgebildet, so ergeben sich die Bewegungskurven als Schnitt der Flächen konstanter Energie W mit den Ebenen konstanter Komponente k_z.

Anstelle v_x und v_y kann man in (6a) und (6b) $\dot{x}$ und $\dot{y}$ einsetzen. Werden diese beiden Gleichungen dann integriert, so folgt

$$x = \frac{\hbar}{eB} k_y + X_0, \tag{8a}$$

$$y = -\frac{\hbar}{eB} k_x + Y_0. \tag{8b}$$

X_0 und Y_0 sind Konstanten.

Auf Grund der Gleichungen (8a) und (8b) kann die Elektronenbewegung im direkten Raum auf den reziproken Raum abgebildet werden. Hierzu hat man das x,y-System in den Punkt (X_0, Y_0) zu verschieben, um $\frac{\pi}{2}$ zu drehen und um den Faktor $\frac{\hbar}{eB}$ zu strecken (vgl. Bild 4.4.1).

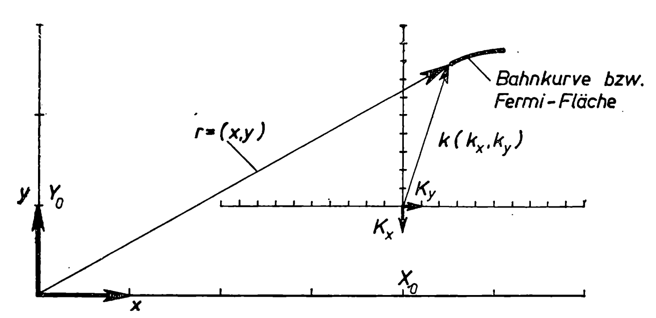


Bild 4.4.1. Abbildung der Elektronenbahnen im direkten Raum auf die Flächen konstanter Energie im reziproken Raum (FERMI-Flächen)

Die Bewegung der Elektronen erfolgt im reziproken Raum längs einer Energiefläche. Aus der Beobachtung der Elektronenbahnen im Magnetfeld kann daher die Energiefläche im reziproken Raum bestimmt werden.

In Richtung des angelegten Magnetfeldes $\boldsymbol{H}$ ist die Elektronengeschwindigkeit

$$v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial W}{\partial k_z}$$

im allgemeinen von Null verschieden. Während im reziproken Raum nach (6c) die Elektronenbewegung in der Ebene $k_z = \text{const}$ erfolgt, liegt im direkten Raum eine Spiralbewegung vor.

Die Bahnkurve im reziproken Raum kann geschlossen in der ersten BRILLOUIN-Zone verlaufen oder sich über mehrere BRILLOUIN-Zonen erstrecken. Im letzteren Falle setzt sich die Elektronenbahn in der ersten BRILLOUIN-Zone aus mehreren getrennten Teilstücken zusammen.

Zyklotronfrequenz und Zyklotronmasse

Werden im direkten Raum gekrümmte Bahnkurven durchlaufen, so ist die zum Krümmungsmittelpunkt gerichtete Zentralkraft in jedem Augenblick gleich der die Bahnkrümmung verursachenden magnetischen Kraft:

$$\frac{mv^2}{r} = evB. \tag{9}$$

Durch Stöße mit den Gitterbausteinen werden die Elektronen in ihren Umlaufbahnen gestört. Die Kreisfrequenz der im Mittel sich ergebenden Umlaufbewegung

ist der Messung zugänglich (vgl. 4.4.3.). Hierfür erhält man nach (9)

$$\boxed{\omega_c = \frac{v_c}{r_c} = \frac{eB}{m_c}}. \tag{10}$$

ω_c heißt Zyklotronfrequenz. Ihre Messung ergibt die Zyklotronmasse m_c, unter der man die effektive Masse des umlaufenden Elektrons versteht, v_c und r_c geben die Mittelwerte der Geschwindigkeit und des Krümmungsradius bei der Zyklotronbewegung an. Die Zyklotronmasse m_c ist von der Bahnkurve, d. h. vom Magnetfeld $\boldsymbol{B}$ und von der Energie W, abhängig. Kennt man die Zyklotronmasse für verschiedene zueinander senkrechte Richtungen des Magnetfeldes und für verschiedene Energien, so können daraus im Zusammenhang mit dem Massentensor nach 4.2. (vgl. Aufgabe A 4.2.5) die FERMI-Flächen mathematisch abgeleitet werden (vgl. A 4.4.16 und A 4.4.17).

Für die Zeit einer Periode ergibt sich

$$T_c = \frac{2\pi}{\omega_c} = \oint \mathrm{d}t = \oint \frac{\mathrm{d}k_A}{\dot{k}_A} = \oint \frac{\mathrm{d}k_A}{\sqrt{\left(\frac{\mathrm{d}k_x}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}k_y}{\mathrm{d}t}\right)^2}}. \tag{11}$$

Nach (6) kann man

$$T_c = \oint \frac{\mathrm{d}k_A}{\sqrt{\left(\frac{\mathrm{d}k_x}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}k_y}{\mathrm{d}t}\right)^2}} = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{\mathrm{d}k_A}{\sqrt{\left(\frac{\partial W}{\partial k_x}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial k_y}\right)^2}} \tag{12}$$

schreiben, wobei

$$\sqrt{\left(\frac{\partial W}{\partial k_x}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial k_y}\right)^2} = \left|\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}k_{A\perp}}\right| \tag{13}$$

die Länge des in der k_x, k_y-Ebene gebildeten Gradienten angibt. Definiert man als benachbarte Kurven die Kurven, bei denen die Energiedifferenz ΔW konstant ist, so kann man für diese

$$T_c = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{\mathrm{d}k_A}{\left|\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}k_{A\perp}}\right|} = \lim_{\Delta W \to 0} \frac{\hbar^2}{eB} \frac{1}{\Delta W} \oint \Delta k_{A\perp}\, \mathrm{d}k_A = \frac{\hbar^2}{eB} \lim_{\Delta W \to 0} \frac{\Delta A_k}{\Delta W} \tag{14}$$

setzen. ΔA_k gibt die von benachbarten Energiekurven eingeschlossene Fläche in der k_x, k_y-Ebene an (vgl. Bild 4.4.2). Für die Periode T_c folgt als Grenzwert

$$\boxed{T_c = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{\mathrm{d}A_k}{\mathrm{d}W}}. \tag{15}$$

Setzt man (15) in (10) ein und löst nach der Zyklotronmasse m_c auf, ergibt sich

$$\boxed{m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\mathrm{d}A_k}{\mathrm{d}W}}. \tag{16}$$

Die Umlaufzeit T_c bzw. die Zyklotronfrequenz ω_c und die Zyklotronmasse m_c können nach verschiedenen Verfahren gemessen werden (vgl. 4.4.2. bis 4.4.5.). Sie sind in der Regel von der Richtung des Magnetfeldes abhängig.

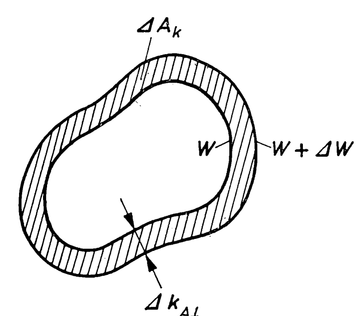


Bild 4.4.2. Bahnkurven im reziproken Raum für konstante Werte k_z

(15) und (16) verknüpfen die FERMI-Flächen eines Kristalls mit der Zyklotronfrequenz ω_c und der Zyklotronmasse m_c. Aus den Meßwerten für ω_c und m_c bei verschiedenen Richtungen $\boldsymbol{B}$ lassen sich daher die FERMI-Flächen konstruieren. Im allgemeinen geht man dabei vom BLOCH-Theorem (4.2./6) aus und schließt aus der Abhängigkeit der Größen ω_c und m_c von $\boldsymbol{B}$ über (15) und (16) auf die Abweichung der FERMI-Flächen von der idealen Kugelgestalt.

Beispiel 4.4.1. Fermi-Flächen und Umlaufflächen im direkten Raum nach dem Bloch-Theorem

Nach dem BLOCH-Theorem sind die FERMI-Flächen Kugeln, die Umlaufbahnen im direkten Raum Kreise. Für $T = 0$ wird der Radius der größten umfahrenen Fläche im reziproken Raum des Kupferkristalls nach Tab. 4.2.1 durch

$$k_F = \sqrt{\frac{2m\zeta_0}{\hbar^2}} = 1{,}36 \cdot 10^{10}\,\mathrm{m}^{-1}$$

bestimmt. Die größte umfahrene Fläche hat daher im reziproken Raum den Inhalt

$$A_k = k_F^2\pi = (1{,}36 \cdot 10^{10})^2\,\pi\,\mathrm{m}^{-2} = 5{,}8 \cdot 10^{20}\,\mathrm{m}^{-2}.$$

Das angelegte Magnetfeld habe die Stärke $B = 2{,}0\,\mathrm{Vs\,m^{-2}}$. Um die Abmessungen der Umlaufbahnen im direkten Raum zu bestimmen, hat man nach (8) sämtliche Längen im reziproken Raum mit dem Faktor

$$\frac{\hbar}{eB} = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34}}{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 2{,}0}\,\mathrm{m}^2 = 3{,}28 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{m}^2$$

zu versehen. Für den Radius des größten Kreises erhält man somit

$$r = k_F\,\frac{\hbar}{eB} = 1{,}36 \cdot 10^{10} \cdot 3{,}28 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{m} = 4{,}5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m}.$$

Setzt man für die Zyklotronmasse die effektive Masse des Kupfers nach Tab. 3.3.2 ein, so erhält man nach (10) die Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 2,0 \cdot 0,67}{9,11 \cdot 10^{-31}} \, s^{-1} = 2,35 \cdot 10^{11} \, s^{-1}.$$

Aus der Analogie der Zyklotronbewegung mit dem harmonischen Oszillator nach dem BLOCH-Theorem folgt für die Energieänderung (vgl. 4.4.4.)

$$\Delta W = \hbar \, \Delta\omega_c$$

und daraus

$$\Delta W = \frac{\hbar e}{m} \, \Delta B.$$

Die Änderung der Flußdichte um

$$\Delta B = 0,1 \text{ Vs m}^{-2}$$

führt daher zur Energieänderung

$$\Delta W = \frac{1,05 \cdot 10^{-34} \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 0,67}{9,11 \cdot 10^{-31}} \, J = 1,24 \cdot 10^{-23} \, J.$$

Nach (16) ist der Energiezuwachs mit einem Zuwachs der umfahrenen Fläche im reziproken Raum um

$$\Delta A_k = \frac{2\pi \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,24 \cdot 10^{-23}}{0,67 \cdot (1,05 \cdot 10^{-34})^2} \, m^{-2} = 9,6 \cdot 10^{15} \, m^{-2}$$

verknüpft.

Die Messung von ω_c und m_c zur Bestimmung der FERMI-Flächen eines Kristalls erfolgt am zweckmäßigsten nahe dem absoluten Nullpunkt. Hier nehmen die elektrische Leitfähigkeit und damit die Relaxationszeit ihre größten Werte an. Das Produkt $\omega_c \tau$ aus Zyklotronfrequenz ω_c und Relaxationszeit τ, das bei Zimmertemperatur nur Werte $10^{-2} \cdots 10^{-3}$ erreicht, kann bei tiefen Temperaturen unter dem Einfluß starker Magnetfelder bis in die Größenordnung $10^2 \cdots 10^3$ anwachsen.

Bei hohen Temperaturen wird selbst unter der Einwirkung stärkster Magnetfelder infolge der hohen Stoßzahl kein geschlossener Kreis durchlaufen. ω_c hat hier nur die Bedeutung eines statistischen Mittelwertes.



Probleme

4.4.1. Elektrischer Widerstand im Magnetfeld $\boldsymbol{B} \perp \boldsymbol{E}$

Stellen Sie die Gleichungen für die Bewegung der Elektronen in einem isotropen Kristall auf, wenn auf diesen gleichzeitig ein elektrisches Feld $\boldsymbol{E}$ und senkrecht dazu ein magnetisches Feld $\boldsymbol{B}$ gerichtet wird. Leiten Sie aus der durch Stöße bedingten Reibung die Relaxationszeit τ ab und bestimmen Sie diese für die Elektronen in Natrium auf Grund des HALL-Effektes. Die Masse der Elektronen ist gleich der effektiven Masse zu setzen (Werte nach Tab. 3.3.1 bis 3.3.3).

Lösung:

Die Relaxationszeit τ bedingt eine Verzögerung bei der Einstellung des Gleichgewichtes. Sie kann als Folge eines Reibungsgliedes in der Kraftgleichung aufgefaßt werden. Wir schreiben daher für

den Bewegungsablauf unter dem Einfluß einer konstanten äußeren Kraft $\boldsymbol{F}$

$$\boldsymbol{F} = m\ddot{\boldsymbol{r}} + c\dot{\boldsymbol{r}}. \tag{1}$$

Darin kennzeichnet c den Reibungskoeffizienten, m die reduzierte Masse. Eine partikuläre Lösung der inhomogenen Gleichung lautet

$$\dot{\boldsymbol{r}} = \frac{\boldsymbol{F}}{c} \quad \text{bzw.} \quad \boldsymbol{r} = \frac{\boldsymbol{F}}{c}\,t. \tag{2}$$

Die Lösung der homogenen Gleichung ergibt sich durch Exponentialansatz $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{A}\,\mathrm{e}^{\alpha t}$ mit $\alpha = -\frac{c}{m}$ bzw. $\alpha = 0$. Als allgemeine Lösung der inhomogenen Gleichung erhält man daher

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_0 + \frac{\boldsymbol{F}}{c}\,t + \boldsymbol{A}\mathrm{e}^{-\frac{c}{m}t}. \tag{3}$$

Der Reibungskoeffizient c ist hiernach mit der Relaxationszeit gemäß

$$\tau = \frac{m}{c} \tag{4}$$

verknüpft.

Bei der Einwirkung eines konstanten elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$ und eines konstanten magnetischen Feldes $\boldsymbol{B}$ auf den Festkörper ist in (1)

$$\boldsymbol{F} = -e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) \tag{5}$$

zu setzen. Wir schreiben $\boldsymbol{v}$ für $\dot{\boldsymbol{r}}$, $\dot{\boldsymbol{v}}$ für $\ddot{\boldsymbol{r}}$ und erhalten damit aus (1)

$$-e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) = m\left(\dot{\boldsymbol{v}} + \frac{1}{\tau}\,\boldsymbol{v}\right). \tag{6}$$

Die Richtung des elektrischen Feldes kann als x-Achse, die des magnetischen Feldes als y-Achse gewählt werden. An Stelle der Gleichung (6) ergibt sich

$$-e\begin{pmatrix} E - v_z B \\ 0 \\ v_z B \end{pmatrix} = m\begin{pmatrix} \dot{v}_x + \frac{1}{\tau}\,v_x \\ \dot{v}_y + \frac{1}{\tau}\,v_y \\ \dot{v}_z + \frac{1}{\tau}\,v_z \end{pmatrix}. \tag{7}$$

Aus der mittleren Zeile folgt

$$v_y = v_0 \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{8}$$

d. h., die Elektronenbewegung in Richtung des magnetischen Feldes klingt ab. Die erste und die dritte Zeile ergeben das Gleichungssystem

$$\dot{v}_x + \frac{1}{\tau}\,v_x - \frac{eB}{m}\,v_z = -\frac{e}{m}\,E, \tag{9}$$

$$\dot{v}_z + \frac{eB}{m}\,v_x + \frac{1}{\tau}\,v_z = 0. \tag{10}$$

Eine partikuläre Lösung erhält man, wenn $\dot{v}_x = 0$, $\dot{v}_z = 0$ gesetzt wird und die Wurzeln des verbleibenden algebraischen Gleichungssystems bestimmt werden:

$$v_x = -E \frac{e\tau m}{m^2 + e^2B^2\tau^2}, \quad v_z = EB \frac{e^2\tau^2}{m^2 + e^2B^2\tau^2}. \tag{11}$$

Die Lösung des homogenen Gleichungssystems zu den Gleichungen (9) und (10) erfolgt durch den Exponentialansatz

$$v_x = v_{0x} e^{\gamma t}, \quad v_z = v_{0z} e^{\gamma t}. \tag{12}$$

Er führt auf das Gleichungssystem

$$\left(\gamma + \frac{1}{\tau}\right) v_{0x} - \frac{eB}{m} v_{0z} = 0, \tag{13}$$

$$\frac{eB}{m} v_{0x} + \left(\gamma + \frac{1}{\tau}\right) v_{0z} = 0, \tag{14}$$

das nur lösbar ist, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet. Hieraus folgt

$$\left(\gamma + \frac{1}{\tau}\right)^2 + \frac{e^2B^2}{m^2} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \gamma = -\frac{1}{\tau} \pm \mathrm{i}\omega_c \tag{15}$$

mit der Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{eB}{m}. \tag{16}$$

Aus (13) und (14) erhält man im Zusammenhang mit (15)

$$v_{0z} = \mathrm{i} v_{0x} \quad \text{für} \quad \gamma = -\frac{1}{\tau} + \mathrm{i}\omega_c, \tag{17a}$$

$$v_{0z} = -\mathrm{i} v_{0x} \quad \text{für} \quad \gamma = -\frac{1}{\tau} - \mathrm{i}\omega_c. \tag{17b}$$

Die allgemeine Lösung des Gleichungssystems (9) und (10) kann daher in der Form

$$\left.\begin{aligned} v_x &= -E \frac{e\tau m}{m^2 + e^2B^2\tau^2} + e^{-\frac{t}{\tau}} \left(v_1 e^{\mathrm{i}\omega_c t} + v_2 e^{-\mathrm{i}\omega_c t}\right), \\ v_z &= EB \frac{e^2\tau^2}{m^2 + e^2B^2\tau^2} - \mathrm{i} e^{-\frac{t}{\tau}} \left(v_1 e^{\mathrm{i}\omega_c t} + v_2 e^{-\mathrm{i}\omega_c t}\right) \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

dargestellt werden. v_1 und v_2 sind Konstanten.
Dem aus der partikulären Lösung sich ergebenden Gleichstrom ist nach (18) eine Rotation in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld überlagert. Wir legen die Zeit derart fest, daß für $t = 0$ das betrachtete Elektron eine Rotationsgeschwindigkeit in Richtung des äußeren elektrischen Feldes aufweist. Es folgt

$$v_1 = v_2 = \frac{v_0}{2}. \tag{19}$$

Bei Beschränkung auf die Realteile erhält man aus (18) und (19)

$$\left.\begin{aligned} v_x &= -E\,\frac{e\tau m}{m^2 + e^2B^2\tau^2} + v_0\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}\cos\omega_c t, \\ v_z &= EB\,\frac{e^2\tau^2}{m^2 + e^2B^2\tau^2} - v_0\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}\sin\omega_c t. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Im stationären Zustand sind nur die ersten Summanden in (20) wirksam. Als Verhältnis zwischen den beiden Geschwindigkeitskomponenten des stationären Zustandes folgt

$$\left(\frac{v_x}{v_z}\right)_{\text{stationär}} = -\frac{m}{e\tau B} = -\frac{1}{\omega_c\tau}. \tag{21}$$

Es ist gleich dem Verhältnis der Stromkomponenten und bei isotropen Medien gleich dem Verhältnis der Spannungskomponenten. Aus dem HALL-Effekt ergibt sich nach (3.3.1./3) und (3.3.1./10) bzw. (3.3.1./3) und (3.3.1./12) in Verbindung mit (3.3.1./7)

$$\frac{v_x}{v_z} = \frac{j_x}{j_z} = \frac{E}{E_\mathrm{H}} = \frac{1}{RB\sigma}. \tag{22}$$

Der Vergleich beider Ausdrücke liefert, wenn nach der Relaxationszeit τ aufgelöst wird,

$$\tau = -\frac{m}{e}R\sigma. \tag{23}$$

Für die HALL-Konstante kann der Ausdruck nach (3.3.1./11) eingesetzt werden:

$$\tau = \frac{m\sigma}{Ne^2}. \tag{24}$$

Vergleicht man die hiernach berechnete Relaxationszeit $\tau = \tau_{\mathrm{Relax}}$ mit der aus (3.3.1./5) folgenden Stoßzeit $\tau_{\mathrm{Stoß}}$, so ergibt sich $\tau_{\mathrm{Stoß}} = 2\tau_{\mathrm{Relax}}$.
Für die Relaxationszeit der Elektronen in Natrium folgt aus (23) mit den vorgegebenen Werten

$$\tau = \frac{9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-10} \cdot 23{,}4 \cdot 10^6}{1{,}67 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}\ \mathrm{s^{-1}} = 1{,}7 \cdot 10^{-14}\ \mathrm{s}.$$

4.4.2. Elektrische Leitfähigkeit im Magnetfeld

Auf einen Festkörper wird ein Magnetfeld mit der Flußdichte $\boldsymbol{B}$ gerichtet. Die Richtung gegen das äußere elektrische Feld $\boldsymbol{E}$ sei beliebig. Leiten Sie auf Grund der LORENTZ-Gleichung die Formel für den elektrischen Widerstand ab.
Welche Widerstandsänderung wird bei Kupfer für den in Richtung des elektrischen Feldes fließenden elektrischen Strom nach dem BLOCH-Modell bewirkt, wenn auf den Festkörper ein Magnetfeld mit der Flußdichte $B = 2{,}0\ \mathrm{Vs\,m^{-2}}$ senkrecht zum elektrischen Feld gerichtet wird?

Lösung:

Wir gehen von der Bewegungsgleichung (4.4.1./6) aus, lassen jedoch beliebige Winkel zwischen dem zeitlich konstanten elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ und dem magnetischen Feld $\boldsymbol{B}$ zu. Die allgemeine Lösung setzt sich wie in 4.4.1. aus einer partikulären Lösung des inhomogenen Gleichungssystems

und aus der allgemeinen Lösung des homogenen Gleichungssystems zusammen. In der Lösung des homogenen Gleichungssystems tritt der Faktor $e^{-\frac{t}{\tau}}$ auf (vgl. 4.4.1./20). Die entsprechenden Summanden klingen wegen der kleinen Relaxationszeit sehr schnell ab und sind für den stationären Zustand ohne Interesse. Die partikuläre Lösung ergibt sich, wenn in (4.4.1./6) die Ableitung $\dot{v}$ der Geschwindigkeit gleich Null gesetzt wird, so daß man

$$-e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) = \frac{m}{\tau} \boldsymbol{v} \tag{1}$$

erhält. Wir wählen die Richtung des konstanten magnetischen Feldes als y-Achse, während die x- und die z-Achse des Cartesischen Koordinatensystems beliebig gewählt werden können. Auflösen nach den Komponenten ergibt aus (1)

$$-e \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} - e \begin{pmatrix} -v_z B \\ 0 \\ v_x B \end{pmatrix} - \frac{m}{\tau} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = 0. \tag{2}$$

Die Lösung dieses inhomogenen Gleichungssystems läßt sich in der Form

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = -\frac{\tau e}{m} \begin{pmatrix} \frac{m^2}{m^2 + \tau^2 e^2 B^2} & 0 & \frac{eB\tau m}{m^2 + \tau^2 e^2 B^2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{-eB\tau m}{m^2 + \tau^2 e^2 B^2} & 0 & \frac{m^2}{m^2 + \tau^2 e^2 B^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \tag{3}$$

schreiben. Wir führen die Zyklotronfrequenz ω_c nach (4.4.1./16) ein und definieren die Stromdichte

$$\boldsymbol{j} = -Ne\boldsymbol{v} = \boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{E}, \tag{4}$$

wobei N die Konzentration der Elektronen im Leitband, $\boldsymbol{\sigma}$ den Widerstandstensor bezeichnet. Für diesen erhalten wir aus (3)

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_0 \begin{pmatrix} (1 + \omega_c^2\tau^2)^{-1} & 0 & \omega_c\tau(1 + \omega_c^2\tau^2)^{-1} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\omega_c\tau(1 + \omega_c^2\tau^2)^{-1} & 0 & (1 + \omega_c^2\tau^2)^{-1} \end{pmatrix} \tag{5}$$

mit

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m}. \tag{6}$$

Für ein parallel zur x-Achse gerichtetes elektrisches Feld

$$\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} E \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{7}$$

folgt aus (4) und (5)

$$\boldsymbol{j} = \sigma_0 \begin{pmatrix} (1 + \omega_c^2\tau^2)^{-1} \\ 0 \\ -\omega_c\tau(1 + \omega_c^2\tau^2)^{-1} \end{pmatrix} E. \tag{8}$$

Als Verhältnis der Ströme j_x und j_y erhält man hieraus den gleichen Wert wie nach (4.4.1./21) bzw. (4.4.1./22).

Der Widerstand des in Richtung des elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$ fließenden Stromes wird durch das magnetische Feld verändert. Setzt man für die Relaxationszeit nach (4.4.1./25) und (3.3.1./5)

$$\tau = \tau_{\text{Relax}} = \frac{1}{2}\,\tau_{\text{Stoß}} = 2{,}7 \cdot 10^{-14}\ \text{s}$$

und berechnet die Zyklotronfrequenz gemäß (4.4.1./16) mit der effektiven Masse nach Tab. 3.3.2, so ergibt sich

$$\omega_\text{c} = \frac{eB}{m} = \frac{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 2{,}0 \cdot 0{,}67}{9{,}11 \cdot 10^{-31}}\ \text{s}^{-1} = 2{,}3 \cdot 10^{11}\ \text{s}^{-1}.$$

Das Produkt aus Zyklotronfrequenz ω_c und Relaxationszeit τ hat nur den Wert

$$\omega_\text{c}\tau = 2{,}3 \cdot 10^{11} \cdot 2{,}7 \cdot 10^{-14} = 0{,}0062.$$

Für die elektrische Leitfähigkeit in Richtung $\boldsymbol{E}$ folgt

$$\sigma_x = \sigma_{\boldsymbol{E}} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_\text{c}^2\tau^2}, \tag{9}$$

mit den vorgegebenen Zahlen

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0}{1 + 0{,}0062^2} = \sigma_0\,(1 - 3{,}8 \cdot 10^{-5}).$$

Durch die Einwirkung des relativ starken Magnetfeldes wird die Leitfähigkeit des Kupfers bei Zimmertemperatur nur wenig, und zwar um

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = -\,3{,}8 \cdot 10^{-5},$$

geändert.
Bei tiefen Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt vergrößert sich die Leitfähigkeit gegenüber Zimmertemperatur um einen Faktor $10^2 \cdots 10^3$ (vgl. Tab. 4.3.2). Damit vergrößert sich nach (6) die Relaxationszeit, so daß (9) eine deutliche Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit unter dem Einfluß eines Magnetfeldes bei tiefen Temperaturen ergibt. Hieraus kann ω_c bestimmt werden, wenn τ bekannt ist. Bei starken Magnetfeldern ist jedoch auch die Relaxationszeit $\tau = \tau(T, \boldsymbol{B})$ eine Funktion nicht nur der Temperatur, sondern ebenfalls der magnetischen Flußdichte. Kennt man daher ω_c aus Messungen nach anderen Verfahren (s. 4.4.3. und 4.4.4.), so kann nach (9) die Relaxationszeit τ bestimmt werden.

4.4.3. Zyklotron-Resonanzmessung im hochfrequenten Wechselfeld

Zur Messung von ω_c bzw. T_0 überlagert man auf das konstante Magnetfeld B ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld $E = E_0\,\text{e}^{\text{i}\omega t}$ und untersucht die Eigenschaften der Ladungsträger in ihrer Gesamtheit. Es seien $\boldsymbol{E}$ und $\boldsymbol{B}$ zueinander senkrecht und parallel zur Festkörperoberfläche gerichtet (vgl. Bild 4.4.3). Untersuchen Sie die Bewegung der Elektronen, bestimmen Sie die

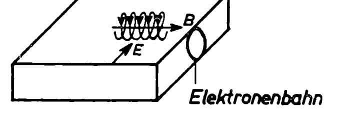


Bild 4.4.3. AZBEL-KANER-Anordnung. E und B liegen parallel zur Festkörperoberfläche

elektrische Leitfähigkeit in Richtung des elektrischen Feldes und leiten Sie das Maximum der Energieabsorption durch die Elektronen ab.
Für Germanium lassen sich bei $T = 4$ K in einem starken Magnetfeld Werte $\omega_c\tau > 100$ erreichen. Mit der Frequenz $f = 24$ GHz werden u. a. bei der magnetischen Flußdichte $B = 0{,}19$ Vs m^{-2} ein durch Elektronen, bei der magnetischen Flußdichte $B = 0{,}31$ Vs m^{-2} ein durch Defektelektronen verursachtes Maximum der Energieabsorption gemessen. Bestimmen Sie daraus die Zyklotronmasse der Elektronen und der Defektelektronen.

Lösung:

Für die Ortsänderung der quasifreien Teilchen folgt nach (4.4.1./6)

$$-e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) = m\left(\dot{\boldsymbol{v}} + \frac{1}{\tau}\boldsymbol{v}\right). \tag{1}$$

Das Magnetfeld ist konstant, während es sich bei dem elektrischen Feld um eine hochfrequente Schwingung der Form

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \tag{2}$$

handelt. Zur Lösung der Gleichung (1) gehen wir daher von dem Ansatz

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_0\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \tag{3}$$

aus. Damit ergibt sich

$$-e(\boldsymbol{E}_0 + \boldsymbol{v}_0 \times \boldsymbol{B}) = m\left(\mathrm{i}\omega + \frac{1}{\tau}\right)\boldsymbol{v}_0. \tag{4}$$

Der Faktor $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ kürzt sich heraus.
Wir wählen die Richtung des elektrischen Feldes als x-, die des magnetischen Feldes als y-Achse. Auflösen nach den Komponenten ergibt

$$-e\begin{pmatrix} E_0 - v_z B \\ 0 \\ v_x B \end{pmatrix} = m\left(\mathrm{i}\omega + \frac{1}{\tau}\right)\begin{pmatrix} v_{0x} \\ v_{0y} \\ v_{0z} \end{pmatrix}. \tag{5}$$

Hieraus folgt neben $v_{0y} = 0$ das lineare Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} m\left(\mathrm{i}\omega + \frac{1}{\tau}\right) v_{0x} - eBv_{0z} &= -eE_0, \\ -eBv_{0x} - m\left(\mathrm{i}\omega + \frac{1}{\tau}\right) v_{0z} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Seine Lösung lautet

$$v_{0x} = -\frac{meE_0\left(\mathrm{i}\omega + \frac{1}{\tau}\right)}{m^2\left(\mathrm{i}\omega + \frac{1}{\tau}\right)^2 + e^2B^2}, \tag{7}$$

$$v_{0z} = \frac{e^2BE}{m^2\left(\mathrm{i}\omega + \frac{1}{\tau}\right)^2 + e^2B^2}. \tag{8}$$

Für die Leitfähigkeit in Richtung des angelegten Feldes erhält man

$$\sigma = -\frac{Nev_{0x}}{E_0} = \sigma_0 \frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega_c^2 - \omega^2)\tau^2 + 2i\omega\tau}, \tag{9}$$

wenn nach (4.3.1./7)

$$\omega_c = \frac{eB}{m_c} \tag{10}$$

sowie

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m_c} \tag{11}$$

gesetzt wird. Der spezifische Leitwert nach (9) stimmt für $\omega = 0$, $\omega_c = 0$ mit dem nach der DRUDE-SOMMERFELDschen Theorie berechneten Leitwert (3.3.1./5) überein, wenn man

$$\frac{1}{2}\tau_{\text{Stoß}} = \tau_{\text{Relax}} \tag{12}$$

annimmt.
Aus der Messung des Stromes ergibt sich der Realteil des Leitwertes

$$\operatorname{Re}\sigma = \sigma_0 \frac{1 + \tau^2(\omega_c^2 + \omega^2)}{[1 + (\omega_c^2 - \omega^2)\tau^2]^2 + 4\omega^2\tau^2}. \tag{13}$$

Sein Maximum in Abhängigkeit von der Frequenz liegt bei

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}\sqrt{(1 + \omega_c^2\tau^2)\left(-1 + 2\frac{\omega_c\tau}{\sqrt{1 + \omega_c^2\tau^2}}\right)}. \tag{14}$$

Es ist nur für hinreichend große Werte $\omega_c\tau > 1$ deutlich ausgeprägt. Für kleine Werte $\omega_c\tau$ tritt kein Maximum auf (vgl. A 4.4.7). Im Falle großer Werte $\omega_c\tau \gg 1$ kann man in (14)

$$\omega_{\max} = \omega_c \tag{15}$$

setzen und erhält damit nach (10)

$$m_c = \frac{eB}{\omega_{\max}}. \tag{16}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt für die Zyklotronmasse der Elektronen

$$m_{ce-} = \frac{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 0{,}19}{2\pi \cdot 24 \cdot 10^9}\,\text{kg} = 2{,}0 \cdot 10^{-31}\,\text{kg} = \frac{m_e}{4{,}5},$$

während sich für die Defektelektronen

$$m_{ce+} = \frac{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 0{,}31}{2\pi \cdot 24 \cdot 10^9}\,\text{kg} = 3{,}3 \cdot 10^{-31}\,\text{kg} = \frac{m_e}{2{,}8}$$

ergibt.

4.4.4. De-Haas-van-Alphen-Effekt

Die Magnetisierung eines Festkörpers zeigt bei tiefen Temperaturen Schwankungen in Abhängigkeit von der magnetischen Flußdichte B. Trägt man die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen auf der $\frac{1}{B}$-Skale auf (vgl. Bild 4.4.4), so treten die Schwankungen mit einer Periode auf, die von

der Richtung des angelegten Feldes abhängt. Dieser Effekt wird als DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effekt bezeichnet.

Für Gold wird bei Magnetisierung in der [1 0 0]-Richtung die Periode $\Delta \frac{1}{B} = 1{,}95 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{V^{-1}\,s^{-1}\,m^2}$ gemessen. Berechnen Sie daraus die Größe der umfahrenen Fläche im reziproken Raum und die Zyklotronmasse. Vergleichen Sie die nach dem DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effekt berechnete Fläche

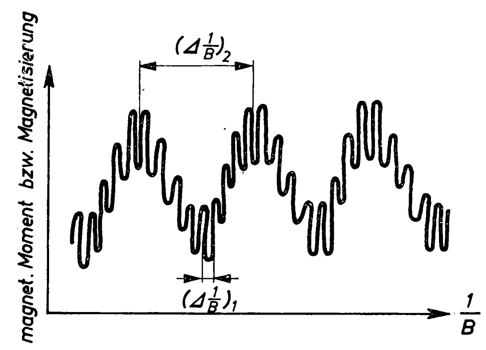


Bild 4.4.4. DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effekt: Magnetisierung bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt in Abhängigkeit von der reziproken magnetischen Flußdichte. Die vorliegende Magnetisierungskurve ergibt sich für Gold, wenn $\boldsymbol{B}$ parallel [1 1 1] gerichtet ist. Sie entsteht aus der Überlagerung des Effektes für die Umlaufbahnen *1* und *2* in Bild 4.4.5

mit der Umlauffläche, die man erhält, wenn für k_A der Grenzwert k_F auf Grund der FERMI-Kante nach Tab. 4.2.1 eingesetzt wird und Kreisbahnen angenommen werden.
Vergleichen Sie die Abmessungen der ermittelten Fläche mit den Abmessungen der ersten BRILLOUIN-Zone.

Lösung:

Wir führen zur Darstellung des Magnetfeldes in der SCHRÖDINGER-Gleichung das Vektorpotential $\boldsymbol{A}$ ein und schreiben

$$\boldsymbol{B} = \operatorname{rot} \boldsymbol{A}. \tag{1}$$

$\boldsymbol{A}$ setzen wir

$$\boldsymbol{A} = -By\boldsymbol{i}. \tag{2}$$

Damit ergibt sich

$$\boldsymbol{B} = B\boldsymbol{k}, \tag{3}$$

d. h. ein Magnetfeld in Richtung der z-Achse. Die SCHRÖDINGER-Gleichung (4.1./2) lautet daher (vgl. 4.2.7./3)

$$\left[\frac{1}{2m_c}\left(-\mathrm{i}\hbar\,\frac{\partial}{\partial x} - eBy\right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_c}\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - W\right]\psi = 0. \tag{4}$$

Ihre Lösung kann in der Form

$$\psi = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x + k_z z)} \tag{5}$$

geschrieben werden. k_x und k_z sind Komponenten des Ausbreitungsvektors $\boldsymbol{k}_A$. Durch Einsetzen

von (5) in (4) erhält man die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_c}\frac{d^2}{dy^2} + \frac{e^2B^2}{2m_c}(y - y_0)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c} - W\right]\psi = 0 \tag{6}$$

mit

$$y_0 = \frac{\hbar k_x}{eB}. \tag{6a}$$

Sie entspricht der SCHRÖDINGER-Gleichung des um y_0 schwingenden harmonischen Oszillators und hat die Eigenfrequenzen

$$\omega_c = \frac{eB}{m_c} \tag{7}$$

und die Eigenwerte der Energie

$$W = W_c = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{8}$$

Das Magnetfeld führt zur Entartung der Energiezustände (8). Um die zu jedem Wert n gehörige Anzahl von Zuständen zu bestimmen, nehmen wir an, das nach (4.2./1) definierte Grundgebiet Ω habe in Richtung der y-Achse die Länge L_y. Die Ruhelage y_0 des oszillierenden Elektrons wird nach (6a) durch die Quantenzahl k_x bestimmt. Da y_0 zwischen 0 und L_y liegen muß, ergibt sich nach (6a)

$$0 < k_x \leqq \frac{eB}{\hbar} L_y. \tag{9}$$

Die Bildpunkte des Ausbreitungsvektors sind nach 4.2.1. im reziproken Raum gleichmäßig dicht verteilt und haben nach (4.2.1./11) auf der k_x-Achse bzw. in Richtung $\boldsymbol{b}_1$ voneinander den Abstand $\frac{2\pi}{L_x}$. Auf die Längeneinheit des reziproken Raumes (gemessen in m^{-1}) entfallen daher $\frac{L_x}{2\pi}$ Bildpunkte. Da k_x zwischen den Grenzen nach (9) variiert, erhält man somit zu jedem Wert der Quantenzahlen n und k_z

$$\frac{L_x L_y eB}{2\pi\hbar}$$

Entartungszustände. Im Intervall $k_z \ldots k_z + dk_z$ treten zu jeder Quantenzahl, wenn die Entartung durch den Elektronenspin mit berücksichtigt wird,

$$dN_n = 2\,\frac{L_x L_y eB}{2\pi\hbar}\,\frac{L_z}{2\pi}\,dk_z = \frac{\Omega}{2\pi^2\hbar}\,eB\,dk_z \tag{10}$$

Elektronenzustände auf. Zu jeder Quantenzahl n erhält man daher für $T = 0$

$$N_n = \frac{\Omega eB}{2\pi^2\hbar}\int\limits_{-k_{z\max}}^{+k_{z\max}} dk_z \tag{11}$$

Elektronen. Der Maximalwert $k_{z\max}$ wird durch die FERMI-Kante nach (3.3./6) bestimmt, die für $T = 0$ die obere Grenze der besetzten Zustände angibt. Auf Grund der Gleichung (8) folgt

$$\varepsilon_F = \zeta_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_{z\max}^2}{2m_c}. \tag{12}$$

Aus (11) ergibt sich damit, wenn man ω_c nach (7) durch B ausdrückt,

$$N_n = \frac{\Omega e B}{\pi^2 \hbar} k_{z\max} = \frac{\Omega e B}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{2m_c \left[\zeta_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{e\hbar B}{m_c}\right]}. \tag{13}$$

Diese Zahl ist eine Funktion der magnetischen Flußdichte B. Sie verschwindet für

$$B = B_n = \frac{m_c}{e\hbar} \frac{\zeta_0}{n + \frac{1}{2}}. \tag{14}$$

Gleichzeitig wächst hier die erste Ableitung $\frac{dN}{dB}$ über alle Grenzen.

Die kritischen Flußdichten B_n nach (14) sind durch ein Minimum an besetzbaren Elektronenzuständen gekennzeichnet. Bei Einstellung des magnetischen Feldes auf einen der kritischen Werte (14) wird dadurch eine große Zahl von Elektronen aus ihren Energiezuständen verdrängt. Die hierdurch bedingte Umordnung in den Quantenzuständen ist mit Energieschwankungen verbunden. Sie sind aus den Schwankungen des magnetischen Momentes bzw. der Magnetisierung des Festkörpers nachzuweisen.

Nach (14) folgen die Schwankungen auf der $\frac{1}{B}$-Skale mit der Periode

$$\Delta \frac{1}{B} = \frac{e\hbar}{m_c \zeta_0} \tag{15}$$

aufeinander. Aus ihrer Messung kann daher bei bekannter FERMI-Kante ζ_0 die Zyklotronmasse m_c bestimmt werden.

Der DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effekt gestattet auch Aussagen über die FERMI-Flächen. Nach (4.4./14) ändert sich die im reziproken Raum umfahrene Fläche A_k mit der Energie gemäß

$$dA_k = \frac{2\pi e B}{\hbar^2 \omega_c} dW. \tag{16}$$

Da W, bedingt durch die Quantenzahl n, sich in Schritten $\hbar\omega_c$ ändert, kann man hierfür auch

$$dA_k = \frac{2\pi e B}{\hbar} \tag{17}$$

schreiben. Das Magnetfeld erzeugt einen ständigen Zirkulationsstrom. Dagegen erfolgt kein Elektronenstrom in Richtung senkrecht dazu, so daß wir im Mittel mit $k_z = 0$ rechnen können. (16) bzw. (17) steht daher mit (8) in Übereinstimmung für

$$A_k = \frac{2\pi e B}{\hbar} \left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{18}$$

Bei konstanten Werten B erhält man somit diskrete FERMI-Flächen. A_k ist ebenso wie die Energie W gequantelt.

Die Perioden der Magnetisierung bei Veränderung der Flußdichte B lassen sich, wie die Überlegungen auf Grund der Gleichungen (13) und (14) zeigen, als Folge von Umverteilungen in den Quantenzahlen deuten. Aus den Perioden auf der $\frac{1}{B}$-Skale und der ganzzahligen Veränderlichkeit $\Delta\left(n + \frac{1}{2}\right) = 0, 1, 2, \ldots$ der Quantenzahlen ergibt sich daher nach (18)

$$\boxed{\Delta \frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{\hbar A_k}}, \tag{19}$$

wobei A_k die Fläche der Bahnkurve in der k_x, k_y-Ebene, d. h. im reziproken Raum normal zur Feldrichtung, angibt.
Wir lösen (19) nach der umfahrenen Fläche im reziproken Raum auf und setzen für $\Delta \frac{1}{B}$ den Meßwert ein. Es folgt

$$A_k = \frac{2\pi \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 1{,}95 \cdot 10^{-5}} \,\mathrm{m}^{-2} = 4{,}9 \cdot 10^{20} \,\mathrm{m}^{-2}.$$

Für die Zyklotronmasse erhält man nach (15) mit der FERMI-Kante nach Tab. 4.2.1

$$m_c = \frac{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-34}}{5{,}5 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 1{,}95 \cdot 10^{-5}} \,\mathrm{kg} = 9{,}8 \cdot 10^{-31} \,\mathrm{kg} = \frac{m_e}{0{,}93}.$$

Nach Tab. 4.2.1 entspricht der FERMI-Kante ζ_0 bei Gold ein Ausbreitungsvektor mit dem Betrag $k_F = 1{,}2 \cdot 10^{10}\,\mathrm{m}^{-2}$. Nähert man die FERMI-Flächen entsprechend dem BLOCH-Theorem durch Kugeln, so folgt für die Querschnittsfläche der Schnittkurve mit $k_z = \mathrm{const}$

$$A_{kF} = k_F{}^2\pi = (1{,}2 \cdot 10^{10})^2 \,\pi \,\mathrm{m}^{-2} = 4{,}5 \cdot 10^{20} \,\mathrm{m}^{-2}.$$

Es besteht somit eine gute Übereinstimmung mit den Folgerungen aus dem DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effekt.

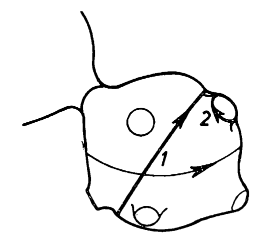


Bild 4.4.5. FERMI-Fläche für Gold mit Umlaufbahnen

Durch Messung des DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effektes für verschiedene Richtungen des Magnetfeldes lassen sich die FERMI-Flächen konstruieren. Das Ergebnis für Gold zeigt Bild 4.4.5.
Gold hat nach Tab. 1.1.1 kfz-Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 0{,}407$ nm. Im reziproken Gitter nach 1.1. ist der kürzeste Abstand quer durch eine BRILLOUIN-Zone gleich

$$\frac{2\pi}{a}\sqrt{3} = \frac{2\pi\sqrt{3}}{0{,}407 \cdot 10^{-9}} \,\mathrm{m}^{-1} = 2{,}7 \cdot 10^{10} \,\mathrm{m}^{-1}.$$

Ein Kreis mit dem Ursprungspunkt als Mittelpunkt, der die erste BRILLOUIN-Zone berührt, hat daher die Fläche

$$A_k = \frac{3\pi^3}{a^2},$$

im betrachteten Fall

$$A_k = \frac{3\pi^3}{(0{,}407 \cdot 10^{-9})^2} \,\mathrm{m}^{-2} = 5{,}61 \cdot 10^{20} \,\mathrm{m}^{-2}.$$

Seine Fläche ist größer als die nach (19) und als die nach dem BLOCH-Theorem sich ergebende Fläche A_{kF} im reziproken Raum. Die FERMI-Kugeln berühren demzufolge die Begrenzungs-

fläche der ersten BRILLOUIN-Zone nicht, kommen ihr jedoch nahe. Dagegen treten, wie Bild 4.4.5 zeigt, bei den FERMI-Flächen Verformungen in Form von Aushalsungen auf (vgl. A 4.4.11 bis A 4.4.13).

4.4.5. Anomaler Skineffekt

Im elektromagnetischen Feld eines UV-Strahles der Kreisfrequenz $\omega = 5 \cdot 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$ wird nahe dem absoluten Nullpunkt an der Oberfläche von Aluminium auf Grund von Absorptionsmessungen die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{eff}} = 1{,}55 \cdot 10^5\ \Omega\ \mathrm{m}^{-1}$ festgestellt. Die elektrische Leitfähigkeit für Gleichstrom beträgt $\sigma_0 = 5{,}00 \cdot 10^9\ \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}$. Berechnen Sie daraus für Aluminium die Anzahl freier Elektronen je Atom sowie die mittlere freie Weglänge der Elektronen.

Lösung:

Skineffekt

Wird an einen elektrischen Leiter ein hochfrequentes Wechselfeld angelegt, so nimmt die Stromdichte vom Rande her nach einem Exponentialgesetz ab (vgl. [4] 5.3.1). Bei der Berechnung des elektrischen Widerstandes kann man so vorgehen, als nutze der Strom nur eine dünne Außenschicht der Dicke δ. Sie wird als Eindringtiefe definiert und hängt gemäß

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma_0\omega}} \tag{1}$$

von der spezifischen Leitfähigkeit σ_0 bei Gleichstrom, von der magnetischen Permeabilität μ und von der Kreisfrequenz ω des Wechselstroms ab. Bei den üblichen Stromleitern kann im allgemeinen $\mu = \mu_0$ gesetzt werden.
Die Ableitung des normalen Skineffektes beruht auf der Grundlage, daß die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen des Leitbandes klein gegen die Eindringtiefe δ ist.
Wenn diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist, d. h. für

$$\lambda \gtrapprox \delta, \tag{2}$$

wird der anomale Skineffekt wirksam.

Anomaler Skineffekt

Wir bezeichnen den Winkel des bewegten Elektrons gegen die Oberflächennormale des Leiters mit ϑ (vgl. Bild 4.4.6). Von den zu einem bestimmten Zeitpunkt nach allen möglichen Richtungen

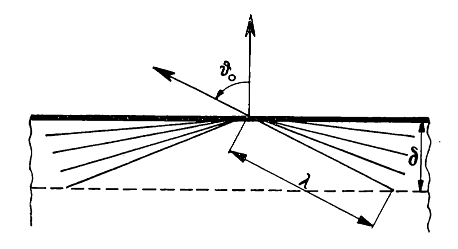


Bild 4.4.6. Zur Ableitung des anomalen Skineffektes

fliegenden N Elektronen leisten durch Stöße mit dem Gitter nur diejenigen einen Beitrag zur elektrischen Leitung, deren mittlere freie Weglänge innerhalb der leitenden Schicht liegt. Das

sind die N_{eff} Elektronen mit einem Winkel ϑ innerhalb der Grenzen

$$\vartheta_0 \leqq \vartheta \leqq \frac{\pi}{2} - \vartheta_0, \tag{3}$$

wobei

$$\cos \vartheta_0 = \frac{\delta}{\lambda} \tag{4}$$

ist. Durch Integration über sämtliche Raumwinkel folgt

$$\frac{N_{\text{eff}}}{N} = \frac{1}{4\pi} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_{\vartheta_0}^{\pi-\vartheta_0} \sin \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi = \cos \vartheta_0 = \frac{\delta}{\lambda}. \tag{5}$$

Für die spezifische Leitfähigkeit des Festkörpers erhalten wir daher bei hohen Frequenzen

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\delta}{\lambda} \sigma. \tag{6}$$

σ kann durch den Gleichstromwert

$$\sigma_0 = \frac{N e^2 \tau_{\text{Stoß}}}{2m} \tag{7}$$

nach (3.3.1./5) ersetzt werden, wenn bei der Berechnung des elektrischen Widerstandes im Stromkreis der normale Skineffekt durch Einführung der Eindringtiefe berücksichtigt wird. Führt man

$$\lambda = \bar{v} \tau_{\text{Stoß}} \tag{8}$$

in (7) ein, so folgt aus (6)

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{N e^2 \delta}{2 m \bar{v}}. \tag{9}$$

Die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen läßt sich mittels (3.3.3./15) und (3.3./6) ausdrücken:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{5} \zeta_0 = \frac{3}{10} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{10}$$

Zwischen $\bar{v}$ und $\sqrt{\overline{v^2}}$ besteht nach [3] (2.1.5./13) und [3] (2.1.5./14) die Beziehung

$$\frac{\bar{v}}{\sqrt{\overline{v^2}}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}. \tag{11}$$

Wir setzen (10) und (11) in (9) ein und erhalten

$$\boxed{\sigma_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{5\pi}}{4} \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{N^{2/3} e^2 \delta}{h}}. \tag{12}$$

Aus der effektiven Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen kann somit die Anzahl freier Elektronen im Metall bestimmt werden. Nach (1) ergibt die Eindringtiefe

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^9 \cdot 5 \cdot 10^{15}}} \text{ m} = 2{,}52 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Wir setzen die vorgegebenen Größen ein und lösen (12) nach N auf:

$$N = \left[\frac{4}{\sqrt{5\pi}} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 1{,}55 \cdot 10^{5}}{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^{2} \cdot 2{,}52 \cdot 10^{-10}}\right]^{3/2} \text{m}^{-3} = 2{,}22 \cdot 10^{28}\ \text{m}^{-3}.$$

Für die Anzahl der Atome je Kubikmeter erhalten wir nach Tab. 2.2.2 $N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{28}\ \text{m}^{-3}$. Die Anzahl freier Elektronen je Atom beträgt somit

$$\frac{N}{N_0} = \frac{2{,}22 \cdot 10^{28}}{6{,}02 \cdot 10^{28}} = 0{,}37.$$

Als mittlere freie Weglänge ergibt sich

$$\lambda = \frac{\delta\sigma}{\sigma_{\text{eff}}} = \frac{2{,}52 \cdot 10^{-10} \cdot 5{,}00 \cdot 10^{9}}{1{,}55 \cdot 10^{5}}\ \text{m} = 8{,}13 \cdot 10^{-6}\ \text{m}.$$



Aufgaben

A 4.4.1. Bestimmen Sie für ein Magnetfeld der Flußdichte $B = 1\ \text{Vs m}^{-2}$ den größten Radius der Umlaufbahn eines Elektrons in Silber, wenn das Modell freier Elektronen zugrunde gelegt wird. Werte sind nach Tab. 4.2.1 einzusetzen.

A 4.4.2. Berechnen Sie, welche relative Widerstandsänderung ein senkrecht zum elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ gerichtetes Magnetfeld der Flußdichte $B = 1\ \text{Vs m}^{-2}$ in Natrium für den in Richtung $\boldsymbol{E}$ fließenden Strom bei 0 °C bewirkt. Die Masse ist genähert gleich der effektiven Masse nach Tab. 3.3.2 zu setzen.

A 4.4.3. Wie verändert sich die elektrische Leitfähigkeit parallel zum elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ in Kupfer bei 4,2 K, wenn ein senkrecht zum elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ gerichtetes Magnetfeld der Flußdichte $B = 0{,}1\ \text{Vs m}^{-2}$ auf den Festkörper wirkt? (Werte nach Tab. 3.3.1 bis 3.3.3, 4.3.2 und 2.2.2)

A 4.4.4. Bestimmen Sie die mittlere Zahl der Umläufe eines Elektrons zwischen zwei Stößen in Silber unter dem Einfluß eines konstanten magnetischen Feldes der Flußdichte $B = 1\ \text{Vs m}^{-2}$ bei 0 °C (Werte nach Tab. 3.3.1 bis 3.3.3 sowie 4.3.2). Die Masse ist genähert gleich der effektiven Masse zu setzen.

A 4.4.5. Unter dem Einfluß eines Magnetfeldes der Flußdichte $B = 0{,}1\ \text{Vs m}^{-2}$ verringert sich der elektrische Leitwert eines Festkörpers in Richtung des angelegten elektrischen Feldes um 6,5%. Die Relaxationszeit beträgt $\tau = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$ s. Bestimmen Sie die Zyklotronfrequenz und die Zyklotronmasse.

A 4.4.6. Wie groß ist in der vorangegangenen Aufgabe der HALL-Strom im Vergleich zum Strom in Richtung des angelegten elektrischen Feldes?

A 4.4.7. Bestimmen Sie, für welche Werte $\omega_c\tau$ die Funktion

$$\text{Re}\,\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1 + \tau^2(\omega_c^{\,2} + \omega^2)}{[1 + (\omega_c^{\,2} - \omega^2)\,\tau^2]^2 + 4\omega^2\tau^2}$$

ein Maximum besitzt.

A 4.4.8. Wird ein Festkörper einem konstanten magnetischen Feld und einem Ultraschallfeld ausgesetzt, so ergeben sich für die Energieabsorption die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei der Überlagerung eines konstanten magnetischen Feldes und eines hochfrequenten elektrischen Feldes nach 4.4.3.

In einem Halbleiter wird bei senkrecht zueinander stehendem magnetischem und

Ultraschallfeld ein Maximum der Energieabsorption für

$\lambda B = 2 \cdot 10^{-7}$ Vs m^{-1}

(λ Wellenlänge der akustischen Schwingung) gemessen. Die Phasengeschwindigkeit der Schallwelle beträgt $3{,}5 \cdot 10^3$ m s^{-1}. Berechnen Sie daraus die Zyklotronmasse für den Umlauf der Elektronen in der zu $\boldsymbol{B}$ senkrechten Ebene.

A 4.4.9. Der Bahnradius eines Elektrons im direkten Raum erreicht in einem Magnetfeld der Flußdichte $B = 1$ Vs m^{-2} Werte der Größenordnung 10 μm und ist damit wesentlich größer als die Eindringtiefe nach dem Skineffekt bei Frequenzen im Mikrowellenbereich. Ein Elektron, das in der Azbel-Kaner-Anordnung auf einer geschlossenen Bahn nahe der Oberfläche umläuft (vgl. Bild 4.4.3), wird infolgedessen nur durch ein von außen angelegtes elektrisches Wechselfeld beschleunigt, wenn es die Zone der Eindringtiefe durchläuft. Soll diese Beschleunigung über eine Vielzahl von Umläufen gleichmäßig erfolgen, so muß das Elektron stets in derselben Phase des elektrischen Feldes die äußere Randschicht durchlaufen. Formulieren Sie auf Grund dessen die Resonanzbedingung für das umlaufende Elektron und deuten Sie die Meßergebnisse nach Bild 4.4.7.

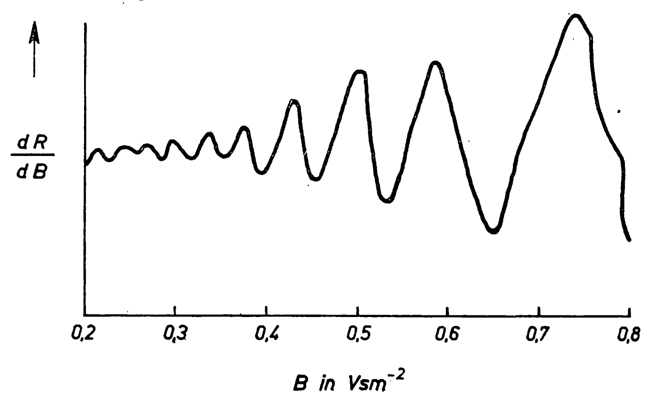


Bild 4.4.7. Ableitung des Oberflächenwiderstandes nach der magnetischen Flußdichte $\frac{dR}{dB}$ für Kalium. B liegt in der (1 1 0)-Ebene.

A 4.4.10. Bestimmen Sie die Zyklotronmasse für das in der (1 1 0)-Ebene des Kaliums liegende Magnetfeld auf Grund der Meßergebnisse des Bildes 4.4.7. Die Frequenz des angelegten elektrischen Feldes beträgt 68 GHz.

A 4.4.11. In Gold ergibt bei Magnetisierung in der [1 1 1]-Richtung der de-Haas-van-Alphen-Effekt die Perioden $\Delta \frac{1}{B} = 2{,}05 \cdot 10^{-5}$ V^{-1} s^{-1} m^2 und $\Delta \frac{1}{B} = 6 \cdot 10^{-4}$ V^{-1} s^{-1} m^2. Sie sind durch die beiden Umlaufbahnen nach Bild 4.4.5 zu deuten. Berechnen Sie die Größe der Umlaufflächen im reziproken Raum.

A 4.4.12. Berechnen Sie zur vorangegangenen Aufgabe die Zyklotronmassen.

A 4.4.13. In Gold wird aus dem de-Haas-van-Alphen-Effekt $\Delta \frac{1}{B} = 5 \cdot 10^{-5}$ V^{-1} s^{-1} m^2 auf eine „Hundeknochen-Bahn“ des umlaufenden Elektrons geschlossen (vgl. Bild 4.4.8). Berechnen Sie die Größe A_k der umfahrenen Fläche. Wie groß ist die Zyklotronmasse?

A 4.4.14. Berechnen Sie nach dem Modell freier Elektronen den DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effekt in Natrium. (Werte nach Tab. 3.3.2 und Tab. 4.2.1)

A 4.4.15. Aus der Messung des anomalen Skineffektes in Silber ergibt sich als Anzahl freier Elektronen je Atom

$$\frac{N}{N_0} = 0{,}68.$$

Berechnen Sie aus der elektrischen Leitfähigkeit bei 4,2 K nach Tab. 4.3.2 und Tab. 3.3.1 die elektrische Leitfähigkeit des Materials für die Frequenz 10^{15} Hz sowie die mittlere freie Weglänge der Elektronen.

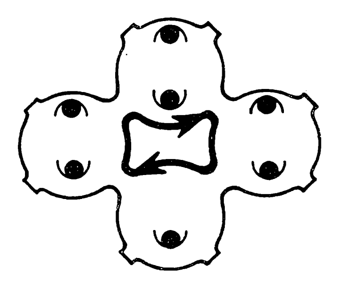


Bild 4.4.8. Hundeknochen-Bahn in Gold

A 4.4.16. Die Zyklotronbewegung des Elektrons im Magnetfeld kann im direkten wie im reziproken Raum durch Polarkoordinaten beschrieben werden. Es seien r, φ Polarkoordinaten im reziproken Raum. Leiten Sie auf Grund der Verknüpfung zwischen den FERMI-Flächen und der Zyklotronfrequenz ω_c eine Formel über den Zusammenhang zwischen ω_c und der Energie als Funktion des Bahnhalbmessers r ab.

A 4.4.17. Die FERMI-Flächen eines Festkörpers seien Rotationsellipsoide. Leiten Sie für ein Magnetfeld, das unter dem Winkel ϑ gegen die Rotationsachse (k_3-Achse) geneigt ist, die Formeln für die Zyklotronfrequenz ω_c und die Zyklotronmasse m_c ab.

5. Bändertheorie realer Kristalle

5.1. Statistik der Ladungsträger in den Energiebändern



Einführung

Halbleiter

Elektrische Leiter und Isolatoren unterscheiden sich nach 4.2.4. durch die Besetzung des Leitungsbandes mit Elektronen für $T = 0$. Das Valenzband ist nach Definition am absoluten Nullpunkt voll besetzt, das Leitungsband bei Leitern teilweise besetzt, bei Isolatoren leer. Die folgenden Betrachtungen setzen Materialien voraus, die am absoluten Nullpunkt ein leeres Leitungsband aufweisen, für $T = 0$ also **Isolatoren** darstellen.
Für $T \neq 0$ gehen durch thermische Prozesse Elektronen aus tieferliegenden Bändern in das Leitungsband über und erzeugen damit Leitfähigkeitseigenschaften. Die Besetzung des Leitbandes erfolgt dabei nach statistischen Gesetzmäßigkeiten. Es liegt somit für $T \neq 0$ im Leitungsband immer eine bestimmte Elektronenkonzentration vor. Sie ist außer von der **Temperatur** T im entscheidenden Maße von der **Festkörperstruktur** abhängig.
Stoffe, die für $T = 0$ Isolatoren sind, für $T \neq 0$ jedoch eine meßbare Leitfähigkeit zeigen, heißen **Halbleiter**. Sie unterscheiden sich damit von den **Leitern** durch ihr Verhalten am absoluten Nullpunkt. Während Leiter mit abnehmender Temperatur ihre Leitfähigkeit behalten und diese im allgemeinen sogar ansteigt (vgl. 4.3.5. und 4.3.6.), fällt sie bei Halbleitern und wird am absoluten Nullpunkt gleich Null.
Bei einem reinen Kristall ohne Fehlstellen und Beimengungen kann durch thermische Prozesse das Leitungsband praktisch nur von Elektronen aus dem Valenzband erreicht werden. Übergänge vom Valenzband in das Leitungsband und umgekehrt heißen **Band-Band-Übergänge.**
Durch einen Elektronensprung vom Valenz- in das Leitungsband wird im Leitband ein Elektronenplatz besetzt, im Valenzband ein Platz frei. Es entsteht damit im Valenzband ein **Defektelektron** (vgl. Bild 5.1.1). Auch Bezeichnungen wie **Elektronenlücke** oder **Loch** sind gebräuchlich.

Sowohl das Elektron im Leitungsband als auch die Elektronenlücke im Valenzband können unter dem Einfluß eines äußeren Feldes ihren Platz verändern und damit zur Elektronenleitung beitragen. Kommt ein Ladungsträgertransport durch Elektronen oder Defektelektronen zustande, die aus Band-Band-Übergängen entstanden sind, so bezeichnet man ihn als **Eigenleitung**. Halbleiter, deren Leitfähigkeit auf Eigenleitung beruht, heißen Eigenleiter bzw. Eigenhalbleiter. Bei Zimmertemperatur

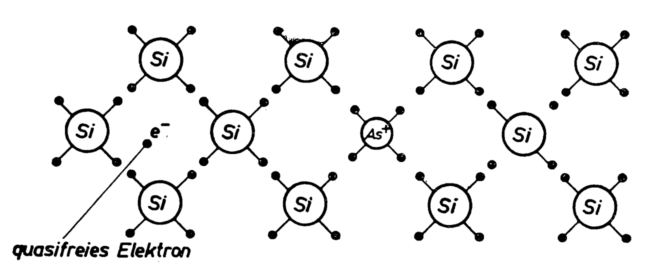


Bild 5.1.1. Ebene Veranschaulichung der Struktur des Siliziumkristalls mit einem Donator

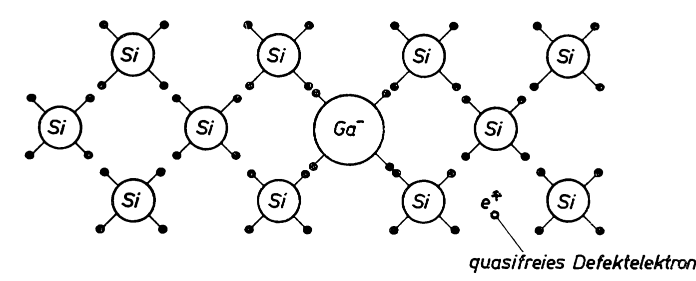


Bild 5.1.2. Ebene Veranschaulichung der Struktur des Siliziumkristalls mit einem Akzeptor

ist bei allen Halbleitern die Leitfähigkeit aus Eigenleitung gering, da — verglichen mit der Gesamtzahl der Valenzelektronen — nur eine geringe Zahl freier Ladungsträger erzeugt wird.

Die Bedeutung der Halbleiter geht auf Fremdsubstanzen zurück. Schon geringe Beimengungen fremder Stoffe in einem Kristall (relative Konzentrationen $10^{-9} \cdots 10^{-4}$) können die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen. Halbleiter, deren Eigenschaften auf Fremdsubstanzen beruhen, heißen **Fremdhalbleiter**.

Die wichtigsten Eigenhalbleiter sind **Silizium** und **Germanium**. Sie haben Diamantstruktur. Jeder Gitterbaustein ist symmetrisch von vier anderen umgeben (vgl. Bild 5.1.2). Neben den chemischen Elementen der vierten Spalte haben chemische Verbindungen von Elementen der **dritten und fünften Spalte** des Periodensystems Bedeutung. Dazu gehören z. B. Galliumarsenid GaAs, Indiumantimonid InSb, Galliumantimonid GaSb usw. Ihre Kristallstruktur entspricht der des Zinkblendegitters (vgl. 1.1.). Es unterscheidet sich vom Diamantgitter nur dadurch, daß die

Elementarzelle je ein Atom der dritten und der fünften Spalte enthält. Die Anzahl der Außenelektronen ist damit die gleiche wie beim Diamantgitter.
Tab. 5.1.1 und Tab. 5.1.2 enthalten die wichtigsten Eigenschaften der Halbleiter.

Störstellenniveaus — Donatoren und Akzeptoren

Die in einem Kristall auftretenden Gitterfehlstellen sind mit einer Störung des periodischen Potentials verknüpft. Hierdurch wird das Energiespektrum der Ladungsträger geändert. Zu den Energiebändern des reinen Kristalls kommen Störstellenniveaus hinzu.
Von Interesse sind Fremdatome, die entweder mehr oder weniger Außenelektronen als die Atome des Wirtsgitters besitzen. Im ersten Fall spricht man von überschüs-

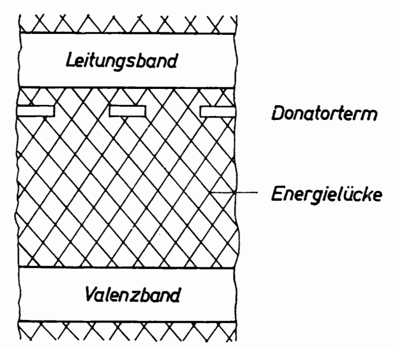


Bild 5.1.3. Bandstruktur des Kristalls mit eingebauten Donatoren

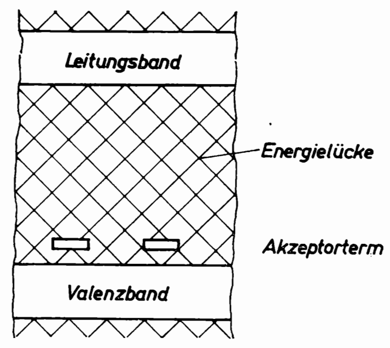


Bild 5.1.4. Bandstruktur des Kristalls mit eingebauten Akzeptoren

sigen Elektronen. Sie werden von den Fremdatomen leicht an das Leitungsband des Gitters abgegeben. Fehlstellen mit einer verminderten Anzahl von Außenelektronen haben dagegen die Tendenz, Elektronen aus dem Valenzband des Gitters aufzunehmen.
Die Eigenschaft der Fremdatome mit leicht abtrennbaren, überschüssigen Elektronen ist wie folgt zu deuten: Der Einbau dieser Fremdatome erzeugt einen Energieterm, der dicht unter der unteren Kante W_L des Leitungsbandes liegt (vgl. 5.1.7.). Schon Energien in der Größenordnung hundertstel Elektronenvolt reichen aus, daß ein Elektron aus diesem Störterm in das Leitungsband springt (vgl. Tab. 5.1.2).
Fremdatome mit einer verminderten Anzahl Elektronen erzeugen dagegen einen Störterm dicht oberhalb der oberen Bandkante des Valenzbandes. Er ist für $T = 0$ unbesetzt. Geringe Energiezuführungen bewirken die Besetzung dieser Störterme mit Elektronen aus dem Valenzband und damit die Erzeugung von Defektelektronen.
Die Fehlstelle mit überschüssigen Elektronen bezeichnet man als **Donator**, den gegenüber dem reinen Kristall zusätzlich erzeugten Term als **Donatorterm** (vgl. Bild 5.1.3). Dagegen heißt eine Fehlstelle, die Elektronen aus dem Gitter aufnimmt, **Akzeptor**, der erzeugte Energieterm **Akzeptorterm.** Er ist in Bild 5.1.4 dargestellt.

Störterme sind ebenso wie Störstellen lokalisiert und können daher an der Elektronenleitung nicht teilnehmen.

Beispiel 5.1.1. Donatoren und Akzeptoren in Silizium und Germanium

Silizium und Germanium haben als Elemente der vierten Spalte des Periodensystems nach Tab. 2.1.6 vier Elektronen in ihrer Außenschale (M-Schale bei Silizium, N-Schale bei Germanium). Baut man in ihr Kristallgitter als Störstellen Atome der fünften Spalte ein, z. B. Phosphor, Arsen oder Antimon, so besitzen diese in ihrer äußeren Schale fünf Elektronen und damit ein Elektron mehr als die Wirtsatome. Der Einbau dieser Elemente in Silizium oder Germanium erzeugt Donatoren gemäß Bild 5.1.3.
Werden Atome der dritten Spalte des Periodensystems eingebaut, z. B. Aluminium, Gallium oder Indium, die in ihrer Außenschale drei Elektronen aufweisen, so wirken diese als Akzeptoren. Sie nehmen Elektronen von den Wirtsgitteratomen auf (vgl. Bild 5.1.4).

Fremdhalbleiter, die durch den Einbau von Donatoren entstehen, heißen **Überschuß-** bzw. **n-Halbleiter.** Dagegen werden Fremdhalbleiter, die durch den Einbau von Akzeptoren entstehen, als **Mangel-** oder **Defekt-** bzw. **p-Halbleiter** bezeichnet.
Die physikalischen Eigenschaften des realen Kristalls hängen von der Besetzung der Energieniveaus mit Elektronen bzw. Defektelektronen ab. Es bezeichnet im folgenden:

n Konzentration der Elektronen im Leitungsband (Zahl je m^3)
p Konzentration der Defektelektronen im Valenzband
n_D Konzentration der mit einem Elektron besetzten Donatoren (besetzte bzw. neutrale Donatoren)
p_D Konzentration der unbesetzten Donatorplätze (positiv geladene Donatoren)
N_D Konzentration der Donatoren,
n_A Konzentration der mit einem Elektron besetzten Akzeptorplätze (negativ geladene Akzeptoren)
p_A Konzentration der unbesetzten Akzeptorplätze (neutrale Akzeptoren)
N_A Konzentration der Akzeptoren.

n_D und p_A charakterisieren elektrisch neutrale Störstellen, p_D positiv geladene, n_A negativ geladene. Es bestehen die Beziehungen

$$n_D + p_D = N_D, \quad n_A + p_A = N_A.$$

Statistik der Störstellen-Elektronen

Elektronenzustände können einfach besetzt oder leer sein. Sie verhalten sich nach der **Fermi-Dirac-Statistik.** Für das statistische Gewicht der Verteilung von n Elektronen auf N Niveaulinien erhält man danach auf Grund der Gleichung (3.1.1./1)

$$W = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}. \tag{1}$$

Hieraus ergibt sich durch Variation über sämtliche Besetzungsmöglichkeiten als Gleichgewichtsverteilung die FERMI-DIRAC-Verteilung mit der Zustandsdichte

$$f_0 = f_0(W - \zeta) = \frac{1}{e^{\frac{W-\zeta}{kT}} + 1} \tag{2}$$

(vgl. [3] 4.1.).

Die Besetzbarkeit eines **Störstellenplatzes** hängt von den Eigenschaften der Störstelle und ihrer Stellung im Bändersystem des Kristalls ab. Hierdurch ergeben sich in den Gleichungen (1) und (2) Modifikationen. Vielfach können diese auf den **Spin** der Elektronen zurückgeführt werden. Für Donatoren und Akzeptoren treten dabei unterschiedliche Abweichungen auf.

In einem **Donator** der fünften Gruppe des Periodensystems, der also fünf Außenelektronen besitzt, kann die Spinquantenzahl des Elektrons im Donatorterm zwei Werte $\pm\frac{1}{2}$ haben. Bei n_D besetzten Donatoren in einem Niveau mit N_D Plätzen tritt dadurch ein zusätzlicher Faktor 2^{n_D} auf:

$$W_D = 2^{n_D} \frac{N_D!}{(N_D - n_D)!\, n_D!}. \tag{3}$$

Für einen **Akzeptor** der dritten Gruppe des Periodensystems ist der Spin des vom Valenzband auf das Störstellenniveau übergehenden Elektrons vorgegeben. Von den drei Außenelektronen des Akzeptors bilden stets zwei ein Elektronenpaar mit entgegengesetzten Spins. Das auf den Akzeptorterm übergehende Elektron muß einen Spin besitzen, der dem des unpaarigen Elektrons entgegengerichtet ist, so daß im Akzeptor zwei Elektronenpaare entstehen. Für das statistische Gewicht und die Zustandsdichte der Verteilung gelten daher die Formeln (1) und (2). Dagegen ergeben sich für die Entstehung unbesetzter Elektronenzustände im Akzeptorniveau wieder zwei Möglichkeiten. Vom Akzeptorterm kann sowohl ein Elektron mit der Spinquantenzahl $+\frac{1}{2}$ als auch ein Elektron mit der Spinquantenzahl $-\frac{1}{2}$ auf das Valenzband überwechseln. Als statistisches Gewicht der Verteilung von $p_A = N_A - n_A$ unbesetzten Zuständen im Akzeptorniveau erhält man daher

$$W_A = 2^{p_A} \frac{N_A!}{p_A!\, n_A!}. \tag{4}$$

Die aus (3) bzw. (4) folgenden Gesetze für die Dichte der Elektronenverteilung in den Störstellenniveaus können in der Formel

$$f_S = \frac{1}{\gamma_S\, e^{\frac{W_S-\zeta}{kT}} + 1} \tag{5}$$

zusammengefaßt werden mit S = D für Donatoren, S = A für Akzeptoren. Für die Zustandsdichte f_D der Elektronen in einem Donatorterm ergibt sich

$$\boxed{\gamma_D = \frac{1}{2}}, \tag{6}$$

dagegen für die Zustandsdichte f_A der Elektronen in einem Akzeptorterm

$$\boxed{\gamma_A = 2}. \tag{7}$$

γ_A und γ_D heißen **Entartungsfaktoren** der Störstellenniveaus. Hängt die Entartung nicht nur mit dem Elektronenspin zusammen, sondern ist strukturbedingt, so ergeben sich von (6) und (7) abweichende Werte. Sie lassen sich im allgemeinen nur experimentell bestimmen.
An Stelle von (5) kann man für die Dichtefunktionen auch

$$f_S = f_0(W_S - \zeta + kT \ln \gamma_S) = \frac{1}{e^{\frac{W_S - \zeta + kT \ln \gamma_S}{kT}} + 1} \tag{8}$$

schreiben. Die Abweichung von der Zustandsdichte freier Elektronen läßt sich somit durch Einführung effektiver Störstellenniveaus

$$W_{S\,\mathrm{eff}} = W_S + kT \ln \gamma_S \tag{8a}$$

umgehen.

Konzentration der Ladungsträger in den Energiebändern

Um zunächst die Konzentration der Elektronen im Leitungsband zu bestimmen, wird ein differentieller Abschnitt der Breite $\mathrm{d}W$ betrachtet. Seine Besetzung mit Elektronen ergibt sich als Produkt aus der Verteilungsdichte f_0 und der Zahl $\mathrm{d}\nu$ der Energiezustände im Energieintervall $\mathrm{d}W$ nach (4.2.8./5), wenn $\Omega = 1\ \mathrm{m}^3$ gesetzt wird:

$$\mathrm{d}n = f_0\, \mathrm{d}\nu = \frac{1}{4\pi^3} f_0(W - \zeta)\, \mathrm{d}^3k_A. \tag{9}$$

Hieraus erhält man durch Integration für die Elektronenkonzentration im Leitband

$$n = \frac{1}{4\pi^3} \int\limits_{\text{Leitband}} f_0(W - \zeta)\, \mathrm{d}^3k_A. \tag{10}$$

Das Differential d^3k_A des reziproken Raumes geht aus (4.2.8./10) hervor. Setzt man dieses in (10) ein, folgt für kugelförmige Energieflächen

$$W = W_L + \varepsilon = W_L + \frac{\hbar^2 k_A{}^2}{2m}$$

als Konzentration der Elektronen

$$n = \frac{\sqrt{2}\, m_n{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int\limits_{W_L}^{\infty} f_0(W - \zeta) \sqrt{W - W_L}\, \mathrm{d}W = \frac{\sqrt{2}\, m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int\limits_{0}^{\infty} f_0(\varepsilon - \zeta + W_L) \sqrt{\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon. \tag{11}$$

Das Integral

$$F_j(\eta) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{t \, \mathrm{d}t}{1 + \mathrm{e}^{t-\eta}} \tag{12}$$

heißt **Fermi-Integral.** Darin bedeutet Γ die **Gammafunktion.** Im Falle $j = \frac{1}{2}$ erhält man $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Mit dem FERMI-Integral ergibt sich für die Konzentration der Elektronen im Leitungsband

$$\boxed{n = \tilde{n} F_{1/2}\left(\frac{\zeta - W_\mathrm{L}}{kT}\right)} \tag{13}$$

mit der Entartungskonzentration

$$\boxed{\tilde{n} = \frac{(m_\mathrm{n} kT)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\hbar^3}}\,. \tag{13a}$$

Bei nicht zu hohen Dotierungen mit Fremdatomen und bei nicht zu niedrigen Temperaturen kann das Elektronengas als nichtentartet angesehen werden. Für das **nichtentartete Elektronengas** kann man von der FERMI-DIRAC-Statistik zur **Boltzmann-Statistik** übergehen und den Summanden 1 im Nenner der Verteilungsdichte vernachlässigen:

$$f_0(W_\mathrm{L} - \zeta) \to \mathrm{e}^{-\frac{W_\mathrm{L} - \zeta}{kT}}, \tag{14}$$

$$F_{1/2}\left(\frac{\zeta - W_\mathrm{L}}{kT}\right) \to \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\left(t - \frac{\zeta - W_\mathrm{L}}{kT}\right)} \sqrt{t}\, \mathrm{d}t = \mathrm{e}^{\frac{\zeta - W_\mathrm{L}}{kT}}. \tag{15}$$

Damit folgt nach (13) und (13a)

$$\boxed{n = \tilde{n} \mathrm{e}^{-\frac{W_\mathrm{L} - \zeta}{kT}}}\,. \tag{16}$$

Diese Gleichung für die Elektronenkonzentration im Leitungsband gilt auch bei Anwesenheit von Störstellen, jedoch ist zu berücksichtigen, daß diese den Parameter ζ verändern (vgl. 5.1.2.).

Betrachtet man an Stelle besetzter Elektronenzustände die Löcher bzw. **Defektelektronen**, so sind die Übertragungsgesetze (4.2.7./6) zu berücksichtigen. An die Stelle der Verteilungsfunktion $f_\mathrm{n} = f_0(W - \zeta)$ für die Elektronen nach (2) bzw. (3.3./23) tritt bei Defektelektronen die Verteilungsdichte

$$f_\mathrm{p} = 1 - f_\mathrm{n}(W - \zeta),$$

d. h.

$$f_p = \frac{1}{e^{\frac{\zeta - W}{kT}} + 1} = f_n(\zeta - W). \tag{17}$$

W kennzeichnet die Energie der Elektronen auf den unbesetzten Plätzen. Die Anzahl der Defektelektronen im Valenzband erhält man durch Integration

$$p = \frac{1}{4\pi^3} \int\limits_{\text{Valenzband}} f_0(\zeta - W)\, d^3k_A, \tag{18}$$

woraus analog (13) und (13a)

$$p = \tilde{p} F_{1/2}\left(\frac{W_V - \zeta}{kT}\right) \tag{19}$$

folgt. Im Gegensatz zu den Elektronen, die im Leitungsband bevorzugt die unteren Plätze besetzen, treten im Valenzband unbesetzte Plätze insbesondere im oberen Bandbereich auf. W_V kennzeichnet dementsprechend die obere Kante des Valenzbandes.

Im Grenzfall der BOLTZMANN-Statistik ergibt sich

$$\boxed{p = \tilde{p} e^{-\frac{\zeta - W_V}{kT}}}. \tag{20}$$

Die **Entartungskonzentration** der Defektelektronen ist durch

$$\boxed{\tilde{p} = \frac{(m_p kT)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\hbar^3}} \tag{20a}$$

definiert.

Für die Anzahl der **Elektronen im Donatorterm** folgt aus (9)

$$n_D = N_D f_0(W_D - \zeta + kT \ln \gamma_D) = \frac{N_D}{e^{\frac{W_D - \zeta + kT \ln \gamma_D}{kT}} + 1}, \tag{21a}$$

für die Anzahl der Elektronen im Akzeptorterm

$$n_A = N_A f_0(W_A - \zeta + kT \ln \gamma_A) = \frac{N_A}{e^{\frac{W_A - \zeta + kT \ln \gamma_A}{kT}} + 1}. \tag{21b}$$

Der Grenzfall der BOLTZMANN-Statistik liegt für

$$W_D - \zeta + kT \ln \gamma_D \gg kT \quad \text{bzw.} \quad W_A - \zeta + kT \ln \gamma_A \gg 1$$

vor. Für die Anzahl der Elektronen im Donatorterm, d. h. für die Anzahl neutraler Donatoren, ergibt sich damit im Grenzfall der BOLTZMANN-Statistik

$$n_D = N_D\, e^{-\frac{W_D - \zeta + kT \ln \gamma_D}{kT}}.$$

Die Anzahl unbesetzter Elektronenplätze im Donator beträgt

$$p_D = N_D(1 - f_0) \approx N_D.$$

Als Verhältnis zwischen den besetzten und den unbesetzten Elektronenzuständen im Donator ergibt sich daher

$$\frac{n_D}{p_D} = e^{-\frac{W_D - \zeta + kT \ln \gamma_D}{kT}}. \tag{22a}$$

Ebenso folgt aus (21b) für die Anzahl der negativ geladenen zur Anzahl neutraler Akzeptoren

$$\frac{n_A}{p_A} = e^{-\frac{W_A - \zeta + kT \ln \gamma_A}{kT}}. \tag{22b}$$

Durch die Störstellen ist auch der Parameter ζ gegenüber dem Wert für den idealen Kristall verändert. Um ζ in den Formeln (17) und (21) zu bestimmen, benutzt man die **Neutralitätsbedingung.** Da für $T = 0$ im Leitungsband und im Akzeptorterm keine Elektronen, im Valenzband und im Donatorterm keine Defektelektronen vorhanden sind, fordert die Neutralitätsbedingung

$$\boxed{n + n_A = p + p_D}. \tag{23}$$

Konzentration der Elektronen und Defektelektronen

Eigenleitung wird durch Band-Band-Übergänge hervorgerufen. Bei Eigenleitern ist die Konzentration n_E der Elektronen im Leitungsband gleich der Konzentration p_E der Defektelektronen im Valenzband:

$$n_E = p_E. \tag{24}$$

Bei fehlender Entartung folgt hieraus nach (20) und (13)

$$\zeta = \zeta_E = \frac{W_L + W_V}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_n}, \tag{25}$$

speziell am absoluten Nullpunkt und für hinreichend niedrige Temperaturen

$$\zeta_{0E} = \frac{W_L + W_V}{2}. \tag{25a}$$

Dieser Wert kann im allgemeinen auch noch bei Zimmertemperatur benutzt werden. Für das Verhältnis der effektiven Massen von Elektronen und Defektelektronen erhält man aus (25)

$$\frac{m_p}{m_n} = e^{\frac{4\zeta_E - 2(W_L - W_V)}{3kT}}. \tag{26}$$

Für die Konzentration von Elektronen und Defektelektronen ergibt sich

$$\boxed{n_E = p_E = \sqrt{\tilde{n}\tilde{p}}\, e^{-\frac{\Delta W}{2kT}}}\,. \tag{27}$$

Darin kennzeichnet

$$\Delta W = W_L - W_V \tag{27a}$$

die Energielücke.
An Stelle von (27) kann man

$$n_E = \tilde{n} e^{\frac{\zeta_E - W_L}{kT}}, \tag{28a}$$

$$p_E = \tilde{p} e^{\frac{W_V - \zeta_E}{kT}} \tag{28b}$$

schreiben.

Beispiel 5.1.2. Eigenleitendes Silizium

Für den reinen Siliziumkristall mit $\Delta W = 1{,}14$ eV bei Zimmertemperatur, $m_n = 1{,}08\, m_e$, $m_p = 0{,}59\, m_e$ nach Tab. 5.1.4 folgt nach (13a) und (20a) für $T = 300$ K

$$\sqrt{\tilde{n}\tilde{p}} = \frac{(m_n m_p)^{3/4}\,(kT)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\hbar^3} = \frac{(1{,}08 \cdot 0{,}59)^{3/4} \cdot (9{,}11 \cdot 10^{-31})^{3/2} \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^{3/2}(1{,}05 \cdot 10^{-34})^3}\ \mathrm{m}^{-3}$$
$$= 1{,}81 \cdot 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Daraus ergibt sich nach (27)

$$n_E = p_E = 1{,}81 \cdot 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3} \exp\left(-\frac{1{,}14 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) = 5 \cdot 10^{15}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Sind im Kristall **Störstellen** vorhanden, so kann man in (16) und (20) W_L und W_V gemäß (28a) und (28b) durch ζ_E ausdrücken. Damit folgt für die Konzentrationen

$$n = n_E\, e^{\frac{\zeta - \zeta_E}{kT}}, \tag{29}$$

$$p = p_E\, e^{\frac{\zeta_E - \zeta}{kT}}. \tag{30}$$

Daraus ergibt sich als Zusammenhang zwischen den Konzentrationen für beliebige Störstellen und den Konzentrationen für den Eigenleiter

$$\boxed{np = n_E p_E = n_E^2}\,. \tag{31}$$

Fermi-Niveau ζ

Der Parameter ζ wird als **Fermi-Niveau** bezeichnet. Das FERMI-Niveau ist, wenn keine Raumladungen vorliegen (vgl. 5.3.), bis auf eine Konstante mit dem in 3.3.

eingeführten **Fermi-Potential** ζ und damit mit dem in der Statistischen Physik definierten **Chemischen Potential** μ_C identisch (vgl. [3] (3.3./6)). In den Untersuchungen der Abschnitte 3. und 4. wird das FERMI-Potential ζ (auch als FERMI-Energie bezeichnet) ebenso wie die Energie ε von der unteren Kante W_L des Leitungsbandes an gerechnet. Dagegen bezieht sich das FERMI-Niveau ζ in Abschnitt 5. ebenso wie die Energie W auf Vakuum-Potential. Man erhält also das FERMI-Niveau, wenn das FERMI-Potential zur unteren Kante des Leitungsbandes addiert wird.

Beweglichkeit der Ladungsträger

Zwischen Stromdichte $\boldsymbol{j}$ und spezifischer Leitfähigkeit σ besteht bei Halbleitern ebenso wie bei Metallen für Elektronen und Defektelektronen das OHMsche Gesetz

$$\boldsymbol{j}_n = \sigma_n \boldsymbol{E}, \quad \boldsymbol{j}_p = \sigma_p \boldsymbol{E} \tag{32}$$

mit der resultierenden Stromdichte

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_n + \boldsymbol{j}_p = (\sigma_n + \sigma_p)\, \boldsymbol{E}. \tag{33}$$

Die Leitfähigkeit hängt von den Konzentrationen n und p der Ladungsträger und von ihren Beweglichkeiten b_n und b_p ab:

$$\sigma_n = enb_n, \quad \sigma_p = epb_p. \tag{34}$$

b_n und b_p ergeben sich aus den Stößen der Elektronen mit den oszillierenden Gitterbausteinen und aus der Streuung an Gitterfehlstellen. Bei **Zimmertemperatur** wird die Beweglichkeit der Ladungsträger ebenso wie bei Metallen maßgeblich durch die **Stöße mit den Gitterbausteinen** bestimmt. Für die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur ergeben sich für nicht zu tiefe Temperaturen Gesetze der Form

$$b_n = \frac{\alpha_n}{(kT)^{3/2}}, \quad b_p = \frac{\alpha_p}{(kT)^{3/2}}. \tag{35}$$

Die Stoßfrequenz der Leitbandelektronen mit dem Gitter weicht von der der Valenzbandelektronen ab. α_n und α_p sind daher voneinander verschieden.

Beispiel 5.1.3. Beweglichkeit der Defektelektronen in Germanium als Funktion der Temperatur

Nach Tab. 5.1.4 beträgt die Beweglichkeit der Defektelektronen in Germanium bei 300 K $b_p = 0{,}180\ \mathrm{m^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$. Für die Beweglichkeit bei 400 K folgt nach (35)

$$(b_p)_T = (b_p)_{T_0} \sqrt{\left(\frac{T_0}{T}\right)^3} = 0{,}180 \sqrt{\left(\frac{300}{400}\right)^3}\ \mathrm{m^2\,V^{-1}\,s^{-1}} = 0{,}117\ \mathrm{m^2\,V^{-1}\,s^{-1}}.$$

Mit abnehmender Temperatur wird die Oszillation der Gitterbausteine immer weniger angeregt. Bei tiefen Temperaturen überwiegt daher die Streuung an Störstellen, und Gleichung (35) über die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit verliert ihre Gültigkeit.

Konzentration und Beweglichkeit der Quasiteilchen in Halbleitern werden ebenso wie in Metallen aus der elektrischen Leitfähigkeit und aus dem HALL-Effekt bestimmt (vgl. 3.3.).

Elektronenfallen

Neben den Störstellen mit Energieniveaus in der Nähe des Leitungs- oder des Valenzbandes treten in realen Kristallen auch Störstellen auf, die Energieniveaus weitab vom Bandrand erzeugen, z. B. in der Mitte der Energielücke. Allgemein werden diese Störstellen als Elektronenfallen (traps) bezeichnet. Sie fangen vornehmlich aus anderen Störstellen Elektronen ein und geben diese in einem Sekundärprozeß wieder an ein Band ab. Die Elektronenfallen können dabei als Rekombinationszentren wirken, in denen sich die Elektronen vor dem Bandübergang anhäufen können (vgl. 5.2. und 5.4.). Vielfach wird auch von einer Elektronenfalle gesprochen, wenn die Existenz einer Störstelle auf Grund experimenteller Ergebnisse vermutet wird, ohne daß ihr Charakter oder die genaue Ursache der Störung bekannt sind.



Probleme

5.1.1. Eigenleitung

Bei Halbleitern tritt die Eigenleitung insbesondere bei hohen Temperaturen gegenüber der Fremdleitung vielfach als unerwünschter Störeffekt in Erscheinung. Bestimmen Sie für einen Germanium-Halbleiter die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit auf Grund von Band-Band-Übergängen, wenn die Temperatur von $T_0 = 300$ K auf $T = 450$ K erhöht wird.

Lösung:

Für die Untersuchung wird ein Eigenhalbleiter ohne Störstellen vorausgesetzt. Die Rechnung erfolgt nach der **Boltzmann-Statistik**, da bei hohen Temperaturen die Entartung des Elektronengases aufgehoben ist. Nach (5.1./27) folgt in Verbindung mit (5.1./27a) für die **Konzentration** der Elektronen im Leitungsband und der Defektelektronen im Valenzband

$$n_E = p_E = \frac{(m_n m_p)^{3/4} (kT)^{3/2}}{\sqrt{2}\, \pi^{3/2} \hbar^3} \, e^{-\frac{\Delta W}{2kT}}. \tag{1}$$

Für das Verhältnis der Konzentrationen ergibt sich daraus

$$\frac{n_{ET}}{n_{ET_0}} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta W}{2k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}. \tag{2}$$

Mit den vorgegebenen Werten und nach Tab. 5.1.1 erhalten wir

$$\frac{n_{E450}}{n_{E300}} = \left(\frac{450}{300}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{0{,}67 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}} \left[\frac{1}{300} - \frac{1}{450}\right]\right) = 137.$$

Für die Änderung der **Beweglichkeiten** folgt nach (5.1./35)

$$\frac{b_T}{b_{T0}} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2}, \tag{3}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$\frac{b_{450}}{b_{300}} = \left(\frac{300}{450}\right)^{3/2} = 0{,}544.$$

Bei einem Eigenhalbleiter mit gleichen Konzentrationen $n_E = p_E$ der Ladungsträger ergibt sich

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_{T_0}} = \frac{n_{ET}(b_{nT} + b_{pT})}{n_{ET_0}(b_{nT_0} - b_{pT_0})}. \tag{4}$$

Im betrachteten Fall ist also

$$\frac{\sigma_{450}}{\sigma_{300}} = 1{,}37 \cdot 10^2 \cdot 0{,}544 = 74{,}7.$$

5.1.2. n-Leitung

Ein Fremdhalbleiter mit Silizium als Wirtskristall enthalte als Störstellen nur Donatoren. Eigenleitung werde vernachlässigt. Es erfolge nur n-Leitung. Der Abstand

$$\Delta W_D = W_L - W_D \tag{1}$$

zwischen dem unteren Rand des Leitungsbandes und dem Donatorterm betrage $\Delta W_D = 0{,}044$ eV. Die effektive Masse der Elektronen kann durch den Mittelwert $m = 1{,}08\, m_e$ nach Tab. 5.1.4 genähert werden. Berechnen Sie die Konzentration der Elektronen im Leitungsband und der Defektelektronen im Donatorterm bei $T = 100$ K. Wie vergrößert sich dieser Wert bei $T = 800$ K? Der relative Anteil der Fremdatome betrage 10^{-6}.

Lösung:

Da Band-Band-Übergänge vernachlässigt werden können, kommt auch Übergängen vom Valenzband in den dicht unter dem Leitungsband befindlichen Donatorterm keine Bedeutung zu. Die Elektronen stammen daher aus Übergängen vom Donatorterm. Nach der Neutralitätsbedingung (5.1./23) folgt

$$n = p_D. \tag{2}$$

Die Elektronenkonzentration im Leitungsband ist durch (5.1./16) gegeben. Um die Konzentration der Defektelektronen im Donatorterm aus (5.1./21a) zu bestimmen, schreiben wir

$$p_D = N_D[1 - f_0(W_D - \zeta + kT \ln \gamma_D)] = \frac{N_D}{\mathrm{e}^{\frac{\zeta - W_D - kT \ln \gamma_D}{kT}} + 1}. \tag{3a}$$

Damit folgt aus (2)

$$\tilde{n}\mathrm{e}^{-\frac{W_L - \zeta}{kT}} = \frac{N_D}{\mathrm{e}^{\frac{\zeta - W_D - kT \ln \gamma_D}{kT}} + 1}. \tag{3}$$

In dieser Gleichung ist nur das FERMI-Niveau ζ unbekannt, nach dem wir auflösen können:

$$\zeta = W_D + kT \ln \left[\frac{\gamma_D}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4N_D}{\tilde{n}\gamma_D}\, \mathrm{e}^{\frac{\Delta W_D}{kT}}} - 1\right)\right] \tag{4}$$

mit

$$\Delta W_D = W_L - W_D.$$

Bei tiefen Temperaturen ist ΔW_{D} groß gegen die thermische Energie. Daher kann in (4)

$$\Delta W \gg kT \tag{5a}$$

und im Zusammenhang damit

$$\frac{4N_{\mathrm{D}}}{\tilde{n}\gamma_{\mathrm{D}}}\,\mathrm{e}^{\frac{\Delta W_{\mathrm{D}}}{kT}} \gg 1 \tag{5b}$$

angesetzt, d. h. der Summand 1 vernachlässigt werden. Wir erhalten

$$\zeta = \frac{W_{\mathrm{L}} + W_{\mathrm{D}}}{2} + \frac{1}{2}\,kT \ln \frac{N_{\mathrm{D}}\,\gamma_{\mathrm{D}}}{\tilde{n}}. \tag{6}$$

Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ liegt somit das FERMI-Niveau $\zeta_0 = \zeta(0)$ in der Mitte zwischen dem Donatorterm und der unteren Kante des Leitungsbandes, d. h. in der Mitte zwischen den besetzten und den unbesetzten Zuständen. Bild 5.1.5 zeigt die FERMI-Kante ζ_0 bei Überschuß-

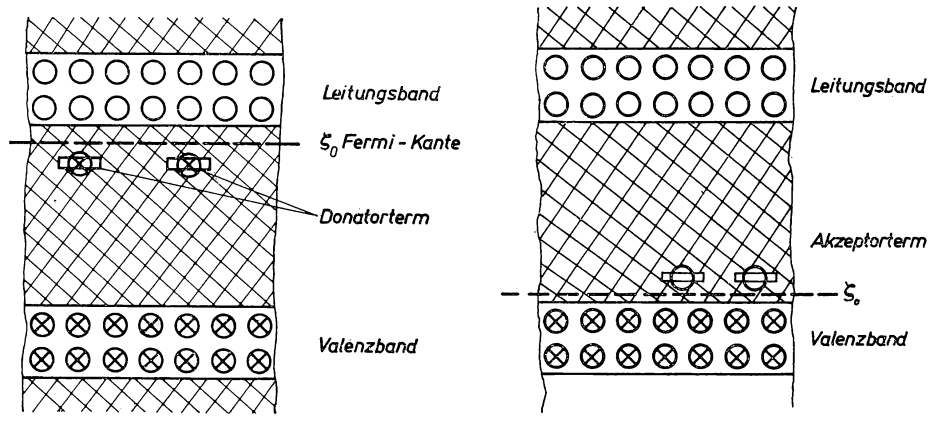


Bild 5.1.5. Besetzung des n-Halbleiters für $T = 0$

Bild 5.1.6. Besetzung des p-Halbleiters für $T = 0$

leitung: Der Einbau der Donatoren hat ζ_0 von der Mitte zwischen der Valenzbandkante W_{V} und der Leitungsbandkante W_{L} in die Mitte zwischen dem Donatorterm W_{D} und der Leitungsbandkante W_{L} verschoben.

In der gleichen Weise kann das FERMI-Niveau bei Mangelhalbleitung berechnet werden. Bild 5.1.6 zeigt die FERMI-Kante ζ_0 bei einem mit Akzeptoren dotierten Halbleiter. Der Einbau der Akzeptoren verschiebt die FERMI-Kante in die Mitte zwischen der Valenzbandkante W_{V} und dem Akzeptorterm W_{V}.

Wir setzen das FERMI-Niveau (6) in (5.1./16) ein und erhalten die Konzentration der Elektronen im Leitungsband

$$n = \tilde{n}\,\mathrm{e}^{-\frac{\Delta W_{\mathrm{D}}}{kT}}\,\frac{\gamma_{\mathrm{D}}}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4N_{\mathrm{D}}}{\tilde{n}\gamma_{\mathrm{D}}}\,\mathrm{e}^{\frac{\Delta W_{\mathrm{D}}}{kT}}} - 1\right), \tag{7}$$

d. h. bei **tiefen** Temperaturen unter der Voraussetzung (5)

$$n = \sqrt{\tilde{n} N_D \gamma_D}\, e^{-\frac{\Delta W_D}{kT}}. \tag{8}$$

Bei **hohen** Temperaturen kann

$$\Delta W_D \ll kT \tag{9a}$$

nebst

$$\frac{4N_D}{\tilde{n}\gamma_D}\, e^{\frac{\Delta W_D}{kT}} \ll 1 \tag{9b}$$

angesetzt werden. Durch Reihenentwicklung

$$\sqrt{1 + \frac{4N_D}{\tilde{n}\gamma_D}\, e^{\frac{\Delta W_D}{kT}}} = 1 + \frac{2N_D}{\tilde{n}\gamma_D}\, e^{\frac{\Delta W_D}{kT}} - \frac{2N_D{}^2}{\tilde{n}^2\gamma_D{}^2}\, e^{\frac{2\Delta W_D}{kT}} + \cdots$$

erhält man aus (7)

$$n = N_D \left(1 - \frac{N_D}{\tilde{n}\gamma_D}\, e^{\frac{\Delta W_D}{kT}}\right) \approx N_D. \tag{10}$$

Der zweite Summand liefert die Konzentration der neutralen Donatoren

$$n_D = N_D \frac{N_D}{\tilde{n}\gamma_D}\, e^{\frac{\Delta W_D}{kT}}. \tag{10a}$$

Während bei tiefen Temperaturen die Elektronenkonzentration im Leitband mit der Temperatur zunächst nach einem Exponentialgesetz ansteigt, tritt bei höheren Temperaturen Sättigung ein, und jeder Donator liefert ein Elektron in das Leitungsband.
Bei $T = 800$ K folgt für die Störstellen in Silizium (vgl. Tab. 2.2.2 nebst (5.1./13a))

$$\frac{\Delta W_D}{kT} = \frac{0{,}044 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 800} = 0{,}64,$$

$$\tilde{n} = \frac{(1{,}08 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 800)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^{3/2} \cdot (1{,}05 \cdot 10^{34})^3}\ \mathrm{m^{-3}} = 1{,}2 \cdot 10^{26}\ \mathrm{m^{-3}},$$

$$\frac{4N_D}{\tilde{n}\gamma_D}\, e^{\frac{\Delta W_D}{kT}} = \frac{4 \cdot 10^{-6} \cdot 4{,}5 \cdot 10^{28} \cdot 2}{1{,}2 \cdot 10^{26}}\, e^{0{,}64} = 0{,}0057.$$

Voraussetzung (9b) ist erfüllt. Wir können daher nach (10) mit

$$n_{800} = p_{D800} = N_D = 4{,}5 \cdot 10^{22}\ \mathrm{m^{-3}}$$

rechnen.
Dagegen ist bei $T = 100$ K unter den Voraussetzungen (5a) und (5b) zu rechnen. Es ergibt sich nach (5.1./13a)

$$\tilde{n} = 5{,}6 \cdot 10^{24}\ \mathrm{m^{-3}}$$

und aus (8) mit $\gamma_D = \frac{1}{2}$ nach (5.1./6)

$$n_{100} = p_{D100} = \sqrt{5{,}6 \cdot 10^{24} \cdot 4{,}5 \cdot 10^{22} \cdot 0{,}5}\, e^{-5\ 1}\ \mathrm{m^{-3}} = 2{,}2 \cdot 10^{21}\ \mathrm{m^{-3}}.$$

Bei Zimmertemperatur $T = 300$ K kann man im vorliegenden Fall n_{300} in der Größenordnung $10^{22} \ldots 10^{23}$ m^{-3} ansetzen.
Die Eigenleitung kann, wie durch Rechnung nach Beispiel 5.1.2 nachzuweisen ist, auch bei $T = 800$ K hier noch vernachlässigt werden.

5.1.3. Massenwirkungsgesetz der Quasiteilchen des Halbleiters

Die Elektronen und Defektelektronen in den Energiebändern und Störtermen können als verschiedenartige Teilchen eines idealen Gases behandelt werden, die miteinander reagieren und sich dabei umwandeln.

a) Leiten Sie aus den Formeln über die Besetzung der Energiebänder und Störterme eine allgemeingültige Gleichung für die gegenseitige Verknüpfung zwischen den Konzentrationen in den Bändern und Störtermen ab.

b) Stellen Sie die Formel für die Konzentration der Quasiteilchen in einem p-Halbleiter entsprechend dem zugrunde liegenden Modell als ideales Gas auf.

c) Berechnen Sie die Konzentrationen für die folgenden Daten:

$$T = 300\,\text{K}, \quad \tilde{n} = 1{,}5 \cdot 10^{22}\,\text{m}^{-3}, \quad \tilde{p} = 2{,}5 \cdot 10^{22}\,\text{m}^{-3}, \quad \Delta W = W_\text{L} - W_\text{V} = 1{,}00\,\text{eV},$$
$$\Delta W_\text{A} = W_\text{A} - W_\text{V} = 0{,}01\,\text{eV}, \; N_\text{A} = 5 \cdot 10^{22}\,\text{m}^{-3}.$$

Lösung:

a) *Ableitung des Massenwirkungsgesetzes für die Quasiteilchen des Halbleiters*

Als **Quasiteilchen** werden eingeführt: die Elektronen des Leitungsbandes, die Defektelektronen des Valenzbandes; die neutralen bzw. besetzten Donatoren, die negativ geladenen bzw. besetzten Akzeptoren. Für ihre Konzentrationen n, p, n_D, n_A werden im folgenden auch die Bezeichnungen n_i ($i = 1, 2, 3, 4$) verwendet.
Die **Reaktionen** zwischen diesen Teilchen vollziehen sich so lange, bis sich der Gleichgewichtszustand einstellt. Er hängt von der Temperatur und von der Konzentration bzw. nach dem Modell des idealen Gases vom Druck der Quasiteilchen ab. Dieser wird im Halbleiter durch die Elektronen des Wirtskristalles und durch die Dotierung mit Fremdatomen bestimmt.
Ein System verschiedenartiger Teilchen befindet sich bei konstanter Temperatur und konstantem Druck im Gleichgewicht, wenn seine **Freie Enthalpie** G ein Minimum annimmt (vgl. [3] 5.1.):

$$\delta G(P, T) \leqq 0, \quad \delta P = 0, \quad \delta T = 0. \tag{1}$$

Die Freie Enthalpie ergibt sich als Summe der FERMI-Niveaus aller Masseteilchen

$$G = \sum_k n_k \zeta_k. \tag{2}$$

Nach (1) ist der Gleichgewichtszustand durch

$$\boxed{\delta \sum_k n_k \zeta_k = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_k \zeta_k \delta n_k = 0} \tag{3}$$

bestimmt. Darin kennzeichnet δn_k die Abweichung vom Gleichgewichtszustand. Gleichung (3) kann man durch kT dividieren und den sich ergebenden Ausdruck in die Potenz zur Basis e erheben. Die Gleichgewichtsbedingung lautet somit

$$\exp\left(\sum_k \frac{\zeta_k \delta n_k}{kT}\right) = 1. \tag{3a}$$

Das **Fermi-Niveau der Elektronen** entnehmen wir der nach der BOLTZMANN-Statistik gültigen Gleichung (5.1./16). Wenn wir diese nach ζ auflösen, folgt

$$\zeta_n = \zeta = W_L + kT \ln \frac{n}{\tilde{n}}. \tag{4}$$

Bei der Festlegung des **Fermi-Niveaus der Defektelektronen** ist die Vorzeichenumkehr nach (4.2.7./6) zu berücksichtigen. Nach (5.1./20) ergibt sich

$$\zeta_p = -\zeta = -W_V + kT \ln \frac{p}{\tilde{p}}. \tag{5}$$

Für die Elektronen des **Donatorniveaus** erhält man aus (5.1./22a)

$$\zeta_{nD} = \zeta = W_D + kT \ln \left(\gamma_D \frac{n_D}{p_D}\right), \tag{6}$$

für die Elektronen des **Akzeptorniveaus** aus (5.1./22b)

$$\zeta_{nA} = \zeta = W_A + kT \ln \left(\gamma_A \frac{n_A}{p_A}\right). \tag{7}$$

Wir setzen die FERMI-Niveaus nach (4) bis (7) in die Gleichgewichtsbedingung (3a) ein und berücksichtigen $\delta n_1 = \delta n$, $\delta n_2 = \delta p$, $\delta n_3 = \delta n_D$, $\delta n_4 = \delta n_A$. Damit erhalten wir

$$\boxed{\left(\frac{n}{\tilde{n}}\right)^{\delta n} \left(\frac{p}{\tilde{p}}\right)^{\delta p} \left(\gamma_D \frac{n_D}{p_D}\right)^{\delta n_D} \left(\gamma_A \frac{n_A}{p_A}\right)^{\delta n_A} = e^{-\frac{\delta n W_L - \delta p W_V + \delta n_D W_D + \delta n_A W_A}{kT}}}. \tag{8}$$

In Form des Massenwirkungsgesetzes geschrieben, folgt

$$n^{\delta n} p^{\delta p} n_D^{\delta n_D} n_A^{\delta n_A} = K e^{-\frac{W}{kT}}, \tag{9}$$

mit der Massenwirkungskonstanten

$$K = \tilde{n}^{\delta n} \tilde{p}^{\delta p} \left(\frac{p_D}{\gamma_D}\right)^{\delta n_D} \left(\frac{p_A}{\gamma_A}\right)^{\delta n_A} \tag{9a}$$

und der Energiekonstanten

$$W = \delta n W_L - \delta p W_V + \delta n_D W_D + \delta n_A W_A. \tag{9b}$$

b) *Konzentration bei einem p-Halbleiter*

Wir betrachten den Elektronenübergang vom Leitungsband in den Akzeptorterm. Er verringert die Konzentration der Leitungsbandelektronen und die Konzentration der unbesetzten Akzeptorplätze. Im gleichen Maße wird die Konzentration negativ geladener Akzeptoren erhöht. Es gilt daher

$$-\delta n = -\delta p_A = \delta n_A. \tag{10}$$

Nach (8) ergibt sich

$$\frac{n p_A}{n_A} = \gamma_A \tilde{n} e^{-\frac{W_L - W_A}{kT}} = \gamma_A n_1. \tag{11}$$

n_A und p_A sind mit der Konzentration N_A der Akzeptoren gemäß

$$n_A + p_A = N_A \tag{12}$$

verknüpft, woraus

$$p_A = N_A \frac{\gamma_A n_1}{n + \gamma_A n_1} \tag{11a}$$

folgt.
In gleicher Weise kann der Prozeß der Rekombination eines Defektelektrons im Valenzband durch einen Elektronenübergang aus dem Akzeptorterm behandelt werden. Hierfür gilt

$$-\delta p = -\delta n_A = \delta p_A. \tag{13}$$

Daraus folgt nach dem Massenwirkungsgesetz (8)

$$\frac{p n_A}{p_A} = \frac{1}{\gamma_A} \tilde{p} \, e^{-\frac{W_A - W_V}{kT}} = \frac{p_1}{\gamma_A} \tag{14}$$

und in Verbindung mit (12)

$$n_A = N_A \frac{\frac{p_1}{\gamma_A}}{p_0 + \frac{p_1}{\gamma_A}}. \tag{14a}$$

n_1 und p_1 stellen temperaturabhängige Hilfsgrößen dar, die durch (11) bzw. (14) definiert sind. Aus (11) und (14) erhalten wir in Verbindung mit (5.1./27)

$$n_1 p_1 = \tilde{p}\tilde{n} e^{-\frac{W_L - W_V}{kT}} = n_E^2 = np. \tag{15}$$

Zur Lösung des vorgelegten Problems über die Konzentration der Elektronen im Leitband und im Akzeptorterm sind zwei voneinander unabhängige Gleichungen erforderlich. Da (11) und (14) miteinander über (12) verknüpft sind, genügt es, aus dem Massenwirkungsgesetz eine Gleichung, z. B. (14), herauszuziehen. Ersetzt man hierin p_A gemäß (12), ergibt sich

$$\frac{p n_A}{N_A - n_A} = \frac{p_1}{\gamma_A}. \tag{16}$$

Die zweite Gleichung folgt aus der Neutralitätsbedingung (5.1./23), wenn man $p_D = 0$ berücksichtigt:

$$n + n_A = p. \tag{17}$$

Durch (17) wird n als zusätzliche Variable eingeführt. Sie kann mittels (5.1./31) bzw. mittels (15) wieder eliminiert werden. Aus (17) und (16) in Verbindung mit (15) erhalten wir für p die algebraische Gleichung

$$p^3 + \frac{p_1}{\gamma_A} p^2 - \left(\frac{p_1}{\gamma_A} + n_E^2\right) p - \frac{p_1}{\gamma_A} n_E^2 = 0. \tag{18}$$

Kennt man p aus (19), so läßt sich n mittels (15), n_A mittels (17) berechnen.

c) *Numerische Rechnung*

Mit den vorgegebenen Größen folgt nach (11)

$$\gamma_A n_1 = 2 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{22} \exp\left(-\frac{1{,}00 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) \mathrm{m}^{-3} = 4{,}9 \cdot 10^5 \,\mathrm{m}^{-3},$$

$$\frac{1}{\gamma_A} p_1 = \frac{2{,}5}{2} 10^{22} \exp\left(-\frac{0{,}01 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) \mathrm{m}^{-3} = 8{,}45 \cdot 10^{21} \,\mathrm{m}^{-3}.$$

Für die Konzentration n_E der Elektronen des Eigenhalbleiters ergibt sich nach (15)

$$n_E = \sqrt{4{,}9 \cdot 10^5 \cdot 8{,}44 \cdot 10^{21}} \,\mathrm{m}^{-3} = 6{,}4 \cdot 10^{13} \,\mathrm{m}^{-3}.$$

Wegen der kleinen Energiedifferenz $\Delta W_A = 0{,}01$ eV und der relativ hohen Temperatur kann man annehmen, daß p die Größenordnung der Akzeptordichte N_A erreicht. Wir vernachlässigen daher in (18) den Summanden $\frac{p_1}{\gamma_A} n_E^2$. Für p ergibt sich damit eine quadratische Gleichung. Ihre Lösung für $N_A p_1 \gg n_E^2$ lautet

$$p = -\frac{p_1}{\gamma_A} + \sqrt{\frac{N_A p_1}{\gamma_A} + \frac{p_1^2}{4\gamma_A^2}}, \tag{19}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$p = 1{,}58 \cdot 10^{22} \,\mathrm{m}^{-3}.$$

Für die Konzentration der Elektronen im Leitungsband ergibt sich nach (17) ein Wert in der Größenordnung $10^5 \,\mathrm{m}^{-3}$, so daß mit $p = n_A$ gerechnet werden kann.

5.1.4. Gemischte Fremdleitung

Silizium sei mit Donatoren in der Konzentration $N_D = 4 \cdot 10^{23} \,\mathrm{m}^{-3}$ und mit Akzeptoren in der Konzentration $N_A = 8 \cdot 10^{22} \,\mathrm{m}^{-3}$ dotiert. Berechnen Sie die elektrische Leitfähigkeit bei $T = 300$ K.

Lösung:

Um das umfangreiche Gleichungssystem zu vereinfachen, führen wir folgende Betrachtung durch: Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ werden sämtliche Energiezustände bis zum FERMI-Niveau ζ_0 lückenlos besetzt. Aus den Donatoren fallen für $T \to 0$ solange Elektronen in den tieferliegenden Akzeptorterm, bis dieser vollständig besetzt ist. Der Donatorterm kennzeichnet daher für $N_D > N_A$ das FERMI-Niveau ζ_0 (vgl. Bild 5.1.7). Wir nehmen an, daß $\zeta(T)$ nicht stark von ζ_0 abweicht.

Nach der Neutralitätsbedingung (5.1./23) besteht zwischen den Konzentrationen der Ladungsträger die Beziehung

$$n + n_A = p + p_D. \tag{1}$$

Für die Konzentration der Elektronen im Akzeptorterm erhält man nach (5.1./21b)

$$n_A = \frac{N_A}{1 + \gamma_A \,\mathrm{e}^{\frac{W_A - \zeta}{kT}}}. \tag{2}$$

Wegen

$$\frac{W_A - \zeta}{kT} \approx \frac{W_A - W_L}{kT} = -\frac{\Delta W}{kT} \ll -1 \tag{3}$$

kann an Stelle von (1)

$$n_A \approx N_A \tag{4}$$

geschrieben werden. Aus dem gleichen Grund ist p zu vernachlässigen, während für p_D nach (5.1./21a) bzw. (5.1.2./3a)

$$p_D = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{\gamma_D} e^{\frac{\zeta - W_D}{kT}}} \tag{5}$$

folgt.

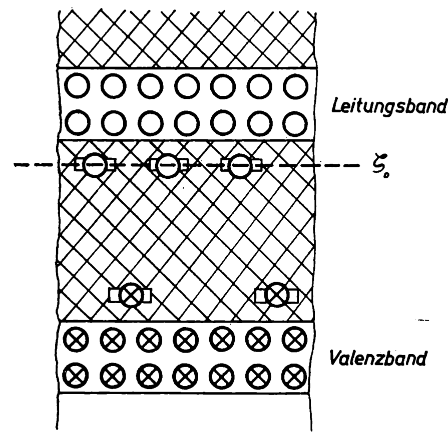


Bild 5.1.7. Besetzung eines gemischten Halbleiters mit Donatorenüberschuß für $T = 0$

Die Elektronenkonzentration im Leitungsband ist nach (5.1./16) genähert durch

$$n = \tilde{n}\, e^{\frac{\zeta - W_L}{kT}} \tag{6}$$

gegeben mit $\tilde{n}$ nach (5.1./13a). Anstelle (5) kann daher für p_D auch

$$p_D = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{\gamma_D} \frac{n}{\tilde{n}} e^{\frac{W_L - W_D}{kT}}} \tag{7}$$

geschrieben werden.
Wir setzen (4) und (7) zusammen mit $p = 0$ in die Neutralitätsbedingung (1) ein und erhalten

$$N_A + n = \frac{N_D}{1 + an} \tag{8}$$

mit

$$a = \frac{1}{\gamma_A \tilde{n}} e^{\frac{W_L - W_D}{kT}}. \tag{9}$$

Nach (5.1./13a) folgt mit den vorgegebenen Werten (vgl. 5.1.2.)

$$\tilde{n} = 2{,}85 \cdot 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3}$$

und damit

$$a = \frac{2}{2{,}85 \cdot 10^{25}} e^{\frac{0{,}044 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}}\ \mathrm{m}^3 = 3{,}85 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{m}^3.$$

Die weitere Rechnung erfolgt unter der Voraussetzung

$$(N_A a + 1)^2 \gg 4(N_D - N_A)\, a \tag{10}$$

und ergibt

$$n = \frac{N_D - N_A}{N_A a + 1} \tag{11}$$

bzw.

$$n = \frac{4 \cdot 10^{23} - 8 \cdot 10^{22}}{8 \cdot 10^{22} \cdot 3{,}85 \cdot 10^{-25} + 1}\ \mathrm{m}^{-3} = 3{,}1 \cdot 10^{23}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Die Leitfähigkeit kommt im betrachteten Fall allein durch Elektronenleitung zustande. Der Beitrag der Defektelektronen ist zu vernachlässigen. Für die elektrische Leitfähigkeit folgt daher nach (3.3.1./5a)

$$\sigma = n e b_n. \tag{12}$$

Mit den Zahlen nach Tab. 5.1.4. erhält man

$$\sigma = 3{,}1 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 0{,}145\ \Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1} = 7{,}2 \cdot 10^3\ \Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}.$$

5.1.5. Effektive Masse der Zustandsdichte

Das Leitungsband der Standard-Halbleiter Silizium und Germanium ist entartet. Es setzt sich aus mehreren Energiezonen zusammen, die einander überlappen. Ihre Anzahl beträgt bei Silizium $Q = 6$, bei Germanium $Q = 8$. Die Energiefunktion $W = W(k_A)$ hat für jede Energiezone die Gestalt

$$W(k_A) = W_L + \hbar^2 \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{2 m_{nt}} + \frac{k_3^2}{2 m_{nl}} \right). \tag{1}$$

m_{nl} heißt longitudinale, m_{nt} transversale Masse. Sie sind in Tab. 5.1.2 für Silizium und für Germanium tabelliert.

Leiten Sie die Formel für die Konzentration der Elektronen im Leitband eines Halbleiters ab, wenn dieses aus mehreren Energiezonen besteht und die Energieflächen Rotationsellipsoide entsprechend (1) sind. Vergleichen Sie das Ergebnis mit der Konzentration nach (5.1./13) für einen Halbleiter mit nur einer Energiezone. Untersuchen Sie die effektive Masse der Leitungsbandelektronen.

Der numerischen Rechnung sind die Daten nach Tab. 5.1.2 für Silizium zugrunde zu legen.

Lösung:

Die Elektronen verhalten sich in jeder der Q Energiezonen des Leitungsbandes nach der FERMI-DIRAC-Statistik. Für die Konzentration der Elektronen ergibt sich daher

$$n = \frac{Q}{4\pi^3} \int \frac{\mathrm{d}^3 k_A}{1 + \exp\left\{-\frac{1}{kT}\left[W_L - \zeta + \hbar^2\left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{2m_{nt}} + \frac{k_3^2}{2m_{nl}}\right)\right]\right\}}. \tag{2}$$

Die Integration wird wie in 4.2.8. über die FERMI-Flächen als den Flächen konstanter Energie im reziproken Raum durchgeführt. Es ist also

$$\mathrm{d}^3 k_A = \frac{\mathrm{d}\sigma_W \, \mathrm{d}W}{\mathrm{grad}_{k_A} W}, \tag{3}$$

wobei $\mathrm{d}\sigma_W$ das Differential einer FERMI-Fläche bedeutet. Da nach der FERMI-DIRAC-Statistik die oberen Energiezustände des Leitbandes nur schwach besetzt sind, kann die Integration bis unendlich erstreckt werden, ohne daß ein wesentlicher Fehler eintritt.
Wir führen im reziproken Raum Polarkoordinaten ein und schreiben

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= a \sin\vartheta \cos\varphi, \\ k_2 &= a \sin\vartheta \sin\varphi, \\ k_3 &= b \cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die Halbachsen a und b der Rotationsellipsoide sind nach (2)

$$a = \sqrt{\frac{2m_{nt}\varepsilon}{\hbar^2}}, \tag{5}$$

$$b = \sqrt{\frac{2m_{nl}\varepsilon}{\hbar^2}}, \tag{6}$$

wobei

$$\varepsilon = W - W_L \tag{7}$$

den Abstand von der unteren Kante des Leitungsbandes bezeichnet. Damit folgt

$$|\mathrm{grad}_{k_A} W| = \left|\hbar^2\left(\frac{k_1}{m_{nt}}, \frac{k_2}{m_{nt}}, \frac{k_3}{m_{nl}}\right)\right| = \hbar\sqrt{2\varepsilon}\sqrt{\frac{\sin^2\vartheta}{m_{nt}} + \frac{\cos^2\vartheta}{m_{nl}}}, \tag{8}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\sigma_W &= a \sin\vartheta \sqrt{a^2\cos^2\vartheta + b^2\sin^2\vartheta}\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}\varphi \\ &= \frac{\sqrt{8\varepsilon m_{nl} m_{nt}^2}}{\hbar^2} \sin\vartheta \sqrt{\frac{\sin^2\vartheta}{m_{nt}} + \frac{\cos^2\vartheta}{m_{nl}}}\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}\varphi. \end{aligned} \tag{9}$$

Berücksichtigt man

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}\varphi = 4\pi, \tag{10}$$

so ergibt sich damit aus (2)

$$n = \frac{Q\sqrt{m_{nt}^2 m_{nl}}\,(kT)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\hbar^3} F_{1/2}\left(\frac{\zeta - W_L}{kT}\right). \tag{11}$$

Definiert man daher die **effektive Masse der Zustandsdichte** im Leitungsband

$$\boxed{m_{\mathrm{dn}} = \sqrt[3]{Q^2 m_{\mathrm{nt}}^2 m_{\mathrm{nl}}}}\,, \tag{12}$$

so ergibt sich für die Konzentration der Elektronen Übereinstimmung mit (5.1./13).
Mit den Zahlen nach Tab. 5.1.2 folgt

$$m_{\mathrm{dn}} = \sqrt[3]{36 \cdot 0{,}19^2 \cdot 0{,}98}\, m_{\mathrm{e}} = 1{,}08\, m_{\mathrm{e}}.$$

5.1.6. Leichte und schwere Löcher

Für die Energiefunktion der Eigenhalbleiter Germanium und Silizium erhält man durch quantenmechanische Rechnung nach der Störungstheorie am oberen Rand des Valenzbandes zwei Energiezonen

$$W_{1,2}(k_{\mathrm{A}}) = W_{\mathrm{V}} - \frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\left[A k_{\mathrm{A}}^2 \mp \sqrt{B^2 k_{\mathrm{A}}^4 + C^2(k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)}\right] \tag{1}$$

nebst einer weiteren, im Inneren des Bandes befindlichen dritten Zone

$$W_3 = W_{\mathrm{V}} - W_{\mathrm{S}} - \frac{\hbar^2 k_{\mathrm{A}}^2 A}{2m_{\mathrm{e}}}. \tag{2}$$

A, B und C sind hierin konstante Faktoren, W_{S} ist eine konstante Energiegröße.
Berechnen Sie die effektive Masse der Zustandsdichte im Sinne der Definition nach 5.1.5. sowie den Anteil der beiden verschiedenartigen Löcher an der Gesamtkonzentration der Defektelektronen.
In nullter Näherung kann über sämtliche Richtungen im reziproken Raum gemittelt werden und für den Koeffizienten C in (1) ein konstanter Zahlenwert eingesetzt werden. Berechnen Sie diesen und bestimmen Sie danach die effektiven Massen der Defektelektronen im Valenzband des Germaniums. Für dieses haben die Konstanten in (1) und (2) die Werte $A = 13{,}1$, $B = 8{,}3$, $C = 12{,}5$.

Lösung:

Wir führen im reziproken Raum Kugelkoordinaten ein:

$$\left.\begin{aligned} k_x &= k_{\mathrm{A}} \sin\vartheta \cos\varphi, \\ k_y &= k_{\mathrm{A}} \sin\vartheta \sin\varphi, \\ k_z &= k_{\mathrm{A}} \cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Damit folgt aus (1)

$$W_{1,2}(k_{\mathrm{A}}) = W_{\mathrm{V}} - \frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\left[A k_{\mathrm{A}}^2 \mp k_{\mathrm{A}}^2 \sqrt{B^2 + C^2 \sin^2\vartheta(\sin^2\vartheta \sin^2\varphi \cos^2\varphi + \cos^2\vartheta)}\right]. \tag{4}$$

Bei der Mittelung über den richtungsabhängigen Summanden transformieren wir

$$t = \cos\vartheta \tag{5}$$

und erhalten

$$\overline{\sin^2\vartheta(\sin^2\vartheta\sin^2\varphi\cos^2\varphi+\cos^2\vartheta)\sin\vartheta}$$

$$=\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin^2\vartheta(\sin^2\vartheta\sin^2\varphi\cos^2\varphi+\cos^2\vartheta)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$=\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{+1}[\sin^2\varphi\cos^2\varphi(1-t^2)^2+(1-t^2)\,t^2]\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\varphi$$

$$=\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\left(\frac{16}{15}\sin^2\varphi\cos^2\varphi+\frac{4}{15}\right)\mathrm{d}\varphi=\frac{1}{4\pi}\left(\frac{16}{15}\,\frac{\pi}{4}+\frac{4\cdot 2\pi}{15}\right)=\frac{1}{5}. \tag{6}$$

Dieser Mittelwert wird in (3) eingesetzt. Es folgt

$$W_{1,2}=W_\mathrm{V}-\frac{\hbar^2k_\mathrm{A}^2}{2m_\mathrm{e}}\left(A\mp\sqrt{B^2+\frac{C^2}{5}}\right). \tag{7}$$

Hierfür kann man

$$W_{1,2}=W_\mathrm{V}-\frac{\hbar^2k_\mathrm{A}^2}{2m_{1,2}} \tag{8}$$

schreiben mit den effektiven Massen

$$m_{1,2}=\frac{m_\mathrm{e}}{A\mp\sqrt{B^2+\frac{C^2}{5}}}. \tag{9}$$

Aus (2) ergibt sich

$$m_3=\frac{m_\mathrm{e}}{A}. \tag{10}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen erhalten wir

$$m_{1,2}=\frac{m_\mathrm{e}}{13{,}1\mp\sqrt{8{,}3^2+\frac{12{,}5^2}{5}}},$$

d. h.

$$m_1=0{,}323\,m_\mathrm{e}=2{,}94\cdot10^{-31}\,\mathrm{kg},\qquad m_2=0{,}043\,m_\mathrm{e}=0{,}39\cdot10^{-31}\,\mathrm{kg}.$$

Defektelektronen mit der Masse m_1 heißen **schwere**, mit der Masse m_2 **leichte** Löcher.
Für die effektive Masse der Defektelektronen in der dritten Zone folgt

$$m_3=0{,}076m_\mathrm{e}=0{,}695\cdot10^{-31}\,\mathrm{kg}.$$

Sie sind wegen der tiefen Lage dieser Energiezone nur in verschwindend kleiner Konzentration vorhanden.
Die Konzentrationen p_1 und p_2 der schweren bzw. leichten Löcher folgt nach (5.1./20) und (5.1./21):

$$p_i=\frac{(m_ikT)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\hbar^2}\,F\left(\frac{W_\mathrm{V}-\zeta}{kT}\right)\qquad(i=1,2). \tag{11}$$

Schreibt man zusammenfassend

$$p = p_1 + p_2 = \frac{(m_{\text{dp}}kT)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\hbar^3} F\left(\frac{W_V - \zeta}{kT}\right), \tag{12}$$

so folgt für die **effektive Masse der Zustandsdichte** im Valenzband

$$m_{\text{dp}} = (m_1{}^{3/2} + m_2{}^{3/2})^{2/3}, \tag{13}$$

mit den vorgegebenen Zahlen

$$m_{\text{dp}} = (0{,}323^{3/2} + 0{,}043^{3/2})^{2/3}\, m_e = 0{,}334\, m_e.$$

Der genaue Wert nach Tab. 5.1.4 liegt etwas höher.
Für das Verhältnis der leichten Löcher an der Gesamtkonzentration folgt aus (11)

$$\frac{p_2}{p_1 + p_2} = \frac{m_2{}^{3/2}}{m_{\text{dp}}{}^{3/2}}. \tag{14}$$

Zahlen eingesetzt, ergibt

$$\frac{p_2}{p_1 + p_2} = \left(\frac{0{,}043}{0{,}334}\right)^{3/2} = 0{,}046.$$

Der Anteil leichter Löcher im Valenzband macht nur reichlich 4% aus.

5.1.7. Energieniveaus wasserstoffähnlicher Störstellen

In das Kristallgitter des Germaniums seien als Donatoren fünfwertige Fremdatome eingebaut. Leiten Sie aus der SCHRÖDINGER-Gleichung eine Formel für den Abstand des Störterms von der unteren Kante des Leitungsbandes ab. Schätzen Sie diesen mit den Werten nach Tab. 5.1.1 und Tab. 5.1.4 ab.

Lösung:

Die SCHRÖDINGER-Gleichung in der Einelektronennäherung lautet

$$\mathbf{H}\psi = W\psi \tag{1}$$

mit

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\triangle + W_0 + W'. \tag{2}$$

W' gibt das Störpotential infolge des eingebauten Fremdatoms an. Die Überschußladung erzeugt ein kugelsymmetrisches elektrisches Feld mit dem COULOMBschen Potential

$$W' = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r}. \tag{3}$$

Bei fehlender Störung können wir

$$W_0 = W_L \tag{4}$$

setzen.
Die nach (3) und (4) sich ergebende SCHRÖDINGER-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\triangle\psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r}\,\psi = (W - W_L)\,\psi \tag{5}$$

ist mit der Gleichung des umlaufenden Elektrons im Wasserstoffatom identisch. Ihre Lösung liefert als Eigenwerte die diskreten Energieniveaus

$$W_n = W_L - \frac{me^4}{32\pi^2\hbar^2\varepsilon_0{}^2\varepsilon_r{}^2}\,\frac{1}{n^2} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{6}$$

(vgl. [2] 4.3./214). Im Grundzustand hat daher das Überschußelektron von der unteren Bandkante den Abstand

$$\Delta W_D = W_L - W_1 = \frac{m}{\varepsilon_r{}^2 m_e}\,\frac{m_e e^4}{32\pi^2\hbar^2\varepsilon_0{}^2} = \frac{m}{\varepsilon_r{}^2 m_e} \cdot 13{,}6\ \text{eV}. \tag{7}$$

Mit den Werten nach Tab. 5.1.1 und Tab. 5.1.4 ergibt sich

$$\Delta W_D = \frac{0{,}56}{(15{,}6)^2}\, 13{,}6\ \text{eV} = 0{,}031\ \text{eV}.$$

Dieser Wert hat nur die Bedeutung einer nullten Näherung. Genauere Näherungen erfordern, den Tensorcharakter der Masse zu berücksichtigen.



Aufgaben

A 5.1.1. Welche Wirkung ist von Zwischengitteratomen bezüglich des Verhaltens ihrer äußeren Elektronen zu erwarten? Betrachten Sie bei der Beantwortung dieser Frage Zwischengitteratome als Störstellen.

A 5.1.2. Wie wirken Lücken im Kristallgitter, wenn diese als Störstellen betrachtet werden?

A 5.1.3. Die Temperatur eigenleitenden Siliziums ohne Störstellen werde von $-50\,°\text{C}$ auf $200\,°\text{C}$ erhöht. Wie ändert sich die Elektronenkonzentration? Berechnen Sie den Quotienten beider Konzentrationen!

A 5.1.4. In einem Eigenhalbleiter werde durch Messung des HALL-Effektes bei $100\,°\text{C}$ die Elektronenkonzentration $n = 7{,}8 \cdot 10^{21}\ \text{m}^{-3}$, bei $150\,°\text{C}$ die Elektronenkonzentration $n = 2{,}4 \cdot 10^{22}\ \text{m}^{-3}$ festgestellt. Berechnen Sie die Breite der Energielücke.

A 5.1.5. Leiten Sie die Formel für die FERMI-Kante bei reiner p-Leitung ab. Welches FERMI-Niveau ergibt sich in Abhängigkeit von der Temperatur?

A 5.1.6. Silizium enthalte Donatoren in der Konzentration $N_D = 5 \cdot 10^{23}\ \text{m}^{-3}$. Wie verschiebt sich das FERMI-Niveau, wenn die Temperatur vom absoluten Nullpunkt auf $T = 100\ \text{K}$ erhöht wird? Für die effektive Masse der Zustandsdichte ist der Wert nach Tab. 5.1.4 einzusetzen.

A 5.1.7. Diskutieren Sie die Abhängigkeit des FERMI-Niveaus von der Temperatur bei Eigen- und bei Störstellenleitung.

A 5.1.8. Stellen Sie die Formel für die Konzentration der Defektelektronen im Valenzband bei reiner p-Leitung auf.

A 5.1.9. Wie groß ist die Konzentration der Defektelektronen in Germanium bei einer Dotierung mit Akzeptoren in der Konzentration $N_A = 2{,}5 \cdot 10^{23}\ \text{m}^{-3}$, wenn die Temperatur 300 K beträgt? Welche spezifische elektrische Leitfähigkeit besitzt der p-Halbleiter? Die Rechnung ist nach der BOLTZMANN-Statistik durchzuführen.

A 5.1.10. In Silizium werde bei Zimmertemperatur $T = 300\ \text{K}$ als Folge der Dotierung mit Fremdatomen im Leitungsband die Elektronenkonzentration $n = 2{,}5 \cdot 10^{22}\ \text{m}^{-3}$ festgestellt. Wie groß ist die Konzentration der Defektelektronen im Valenzband? (Werte nach Tab. 5.1.1 und Tab. 5.1.4)

A 5.1.11. Bestimmen Sie die Konzentration der Elektronen im Leitungsband von Silizium, wenn der relative Anteil der Donatoren 10^{-6} beträgt. Dabei kann $p_D = n$ angenommen werden. (Werte nach Tab. 5.1.2)

A 5.1.12. Das Massenwirkungsgesetz in der Form (5.1.3./8) mit den Elektronen im Leitungsband und in den Störtermen sowie den Defektelektronen im Valenzband als Quasiteilchen ist zu erweitern, indem auch die Defektelektronen in den Störtermen als Quasiteilchen behandelt werden. Vergleichen Sie die sich ergebende Formel mit dem Massenwirkungsgesetz nach (5.1.3./8).

A 5.1.13. Stellen Sie die Formel für die Konzentration der Leitungsbandelektronen in einem gemischten Fremdhalbleiter bei mittleren Temperaturen und mittleren Konzentrationen der Fremdatome auf. (BOLTZMANN-Statistik kann angewandt werden.)

A 5.1.14. Germanium sei mit Donatoren in der Konzentration $N_D = 8 \cdot 10^{24}\,\mathrm{m}^{-3}$ und mit Akzeptoren in der Konzentration $N_A = 7{,}5 \cdot 10^{24}\,\mathrm{m}^{-3}$ dotiert. Wie groß sind die Konzentration der Elektronen im Leitungsband und die elektrische Leitfähigkeit bei $T = 300$ K? (Werte nach Tab. 5.1.2 und 5.1.4)

A 5.1.15. Wo liegt das FERMI-Niveau in einem gemischten Fremdhalbleiter, bei dem die Konzentration der Akzeptoren größer als die der Donatoren ist?

A 5.1.16. Stellen Sie die Formeln für die Konzentrationen der Elektronen im Leitungsband und der Defektelektronen im Valenzband in einem gemischten Fremdhalbleiter auf.

A 5.1.17. Berechnen Sie die effektive Masse der Zustandsdichte für das Leitungsband in Germanium ($Q = 8$, $m_{nl} = 1{,}58 m_e$, $m_{nt} = 0{,}08 m_e$).

A 5.1.18. Untersuchen Sie für einen mit Donatoren dotierten Halbleiter, für welche Konzentration N_D die BOLTZMANN-Statistik an Stelle der FERMI-DIRAC-Statistik angewandt werden kann. Hierbei sei eins als vernachlässigbar klein gegen zehn angesehen. Führen Sie die Rechnung speziell für Silizium bei $T = 300$ K durch.

5.2. Rekombination, Diffusion und Drift der Ladungsträger



Einführung

Generation und Rekombination quasifreier Ladungsträger

Die in 5.1. abgeleiteten Gleichungen für die Konzentration der Elektronen und Defektelektronen kennzeichnen den **thermischen Gleichgewichtszustand,** d. h. die Verteilung im Gleichgewicht bei fehlender Einwirkung von außen. Quasifreie Ladungsträger werden dabei nur thermisch erzeugt. Ihre Konzentration hängt bei vorgegebenem Material allein von der Temperatur T ab. Im folgenden wird das thermische Gleichgewicht zum Unterschied gegen zeitlich veränderliche Zustände durch den Index Null gekennzeichnet. Es bedeutet also z. B. n_0 die Elektronenkonzentration, p_0 die Löcherkonzentration im thermischen Gleichgewicht nach 5.1. $n(t)$ und $p(t)$ geben momentane Konzentrationen an, die sich mit der Zeit t verändern können. Die Abweichungen vom thermischen Gleichgewichtszustand sind durch

$$\Delta n = \Delta n(t) = n(t) - n_0, \quad \Delta p = \Delta p(t) = p(t) - p_0 \tag{1}$$

definiert.

Äußere Felder stören das thermische Gleichgewicht. Temperatur- und statische elektrische Felder bewirken im wesentlichen nur eine Umverteilung der Ladungs-

träger auf andere Niveaulinien innerhalb eines Energiebandes. Dagegen injizieren elektromagnetische Strahlungsfelder mit Frequenzen etwa vom Bereich des sichtbaren Lichtes an bis hin zu den Röntgen- und γ-Strahlen sowie Korpuskularstrahlen zusätzliche quasifreie Ladungsträger. Diese Injektion der Ladungsträger erfolgt durch Übergänge in das Leitungsband, im wesentlichen aus dem Valenzband, weniger aus tieferliegenden Bändern. Bei Übergängen aus dem Valenz- in das Leitungsband, die im folgenden nur berücksichtigt werden, bildet sich mit dem Elektron im Leitungsband gleichzeitig ein Defektelektron im Valenzband.
Die Anzahl quasifreier Teilchenpaare, die durch äußere Einwirkung entstehen, wird auf die Raum- und Zeiteinheit bezogen und als **äußere Erzeuger- bzw. äußere Generationsquote** G bezeichnet. Sie ist von der Art der Einwirkung und von den Struktureigenschaften des Halbleiters abhängig, jedoch unabhängig von der Temperatur T und von den Konzentrationen n und p.
Durch thermische Prozesse entstehende quasifreie Teilchen werden durch die **thermischen Generationsquoten** g_n und g_p angegeben. Da Übergänge in das Leitungsband oder aus dem Valenzband bei thermischen Prozessen auch über Störterme erfolgen, sind die Quoten der Elektronen und der Defektelektronen im allgemeinen voneinander verschieden. Nur bei Eigenhalbleitern stimmen g_n und g_p überein.
Der Generation wirkt die Rekombination entgegen. Sie findet ihre Ursache in den Stößen der Elektronen mit oszillierenden Gitterbausteinen und in der Streuung an Gitterfehlstellen. Die Rekombination wird durch die **Rekombinationsraten** R_n für Elektronen bzw. R_p für Defektelektronen gekennzeichnet.
Bei Eigenhalbleitern stimmen R_p und R_n überein, da nur Band-Band-Übergänge, d. h. Übergänge zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband, erfolgen. In Fremdhalbleitern kann dagegen ein Elektron, das aus dem Leitungsband in einen tieferliegenden Energiezustand fällt, sich für kürzere oder längere Zeit in einem Störterm aufhalten. Derartige Energieterme werden dann als **Rekombinationszentren** bezeichnet. Sie bewirken, daß R_p und R_n in Fremdhalbleitern im allgemeinen voneinander verschieden sind.
Im thermischen Gleichgewicht stimmen thermische Generation und Rekombination überein. Für die Quoten der thermischen Generation folgt daraus

$$g_n = R_{n0}(T), \quad g_p = R_{p0}(T). \tag{2}$$

Die Differenz zwischen Rekombinationsquote und thermischer Generationsquote heißt **Rekombinationsüberschuß**:

$$U_n = R_n - g_n, \quad U_p = R_p - g_p. \tag{3}$$

Im thermischen Gleichgewicht sind U_n und U_p gleich Null.
Als **schwache äußere Störung** definiert man ein Einwirken von außen, bei dem die Abweichung Δn bzw. Δp klein gegen die Konzentration n_0 bzw. p_0 im thermischen Gleichgewicht ist:

$$\Delta n \ll n_0, \quad \Delta p \ll p_0.$$

Dabei kann man U_n bzw. U_p genähert proportional Δn bzw. Δp und entgegengesetzt proportional der Lebensdauer oder Relaxationszeit τ_n bzw. τ_p des injizierten Elek-

tronenzustandes voraussetzen:

$$U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}, \quad U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p}. \tag{4}$$

Die als Proportionalitätsfaktoren eingeführten Größen τ_n und τ_p haben die Maßeinheit Sekunde und kennzeichnen **Relaxationszeiten.** Sie sind nicht nur vom Material, sondern auch von der Art der Störung abhängig.
Bei einer länger andauernden äußeren Störung bildet sich ein **stationärer Gleichgewichtszustand** aus. Zeitliche Änderungen finden nicht mehr statt:

$$\frac{\partial}{\partial t} = 0.$$

Die Rekombinationsüberschüsse U_n und U_p stellen sich im stationären Gleichgewichtszustand auf die äußere Erzeugerquote G ein. Bei fehlendem Stromfluß gilt

$$U_n = U_p = U = G. \tag{5}$$

Diffusion und Drift

Unterschiedliche Konzentrationen innerhalb eines Festkörpers

$$n = n(r), \quad p = p(r) \tag{6}$$

führen zu Diffusionsströmen. Die Dichte des von diffundierenden Elektronen und Defektelektronen erzeugten elektrischen Stromes setzt sich additiv zusammen:

$$\mathbf{j}_{\mathrm{Diff}} = \mathbf{j}_{\mathrm{nDiff}} + \mathbf{j}_{\mathrm{pDiff}}. \tag{7}$$

Elektronen- und Defektelektronenstrom sind der transportierten Ladung proportional und fließen von Orten höherer zu Orten niedrigerer Konzentration. Daher gilt

$$\mathbf{j}_{\mathrm{nDiff}} = eD_n \operatorname{grad} n, \quad \mathbf{j}_{\mathrm{pDiff}} = -eD_p \operatorname{grad} p. \tag{8}$$

D_n und D_p sind die **Diffusionskoeffizienten.** Sie können bei einem nichtentarteten Halbleiter nach der BOLTZMANN-Statistik berechnet und aus der EINSTEIN-Beziehung nach (3.1.4./10) entnommen werden:

$$D_n = \frac{b_n kT}{e}, \quad D_p = \frac{b_p kT}{e}. \tag{8a}$$

Beispiel 5.2.1. Diffusionskoeffizienten in Silizium

In Silizium folgt bei Zimmertemperatur aus den Werten nach Tab. 5.1.4

$$D_n = \frac{0{,}145 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \mathrm{~m^2~s^{-1}} = 3{,}75 \cdot 10^{-3} \mathrm{~m^2~s^{-1}},$$

$$D_p = \frac{0{,}050 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \mathrm{~m^2~s^{-1}} = 1{,}29 \cdot 10^{-3} \mathrm{~m^2~s^{-1}}.$$

Ein von außen angelegtes elektrisches Feld

$$\boldsymbol{E} = -\text{grad}\, \Phi$$

löst den elektrischen Strom der Dichte

$$\boldsymbol{j}_{\text{Drift}} = \boldsymbol{j}_{\text{nDrift}} + \boldsymbol{j}_{\text{pDrift}} \tag{9}$$

aus, wobei

$$\boldsymbol{j}_{\text{nDrift}} = enb_{\text{n}}\boldsymbol{E}, \quad \boldsymbol{j}_{\text{pDrift}} = epb_{\text{p}}\boldsymbol{E} \tag{10}$$

ist. Er heißt **Driftstrom.**
Der Diffusions- und der Driftstrom überlagern sich gemäß

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_{\text{Diff}} + \boldsymbol{j}_{\text{Drift}}. \tag{11}$$

Für die einzelnen Ladungsträger gilt

$$\boldsymbol{j}_{\text{n}} = \boldsymbol{j}_{\text{nDiff}} + \boldsymbol{j}_{\text{nDrift}}, \quad \boldsymbol{j}_{\text{p}} = \boldsymbol{j}_{\text{pDiff}} + \boldsymbol{j}_{\text{pDrift}}. \tag{12}$$

Bilanzgleichung der Elektronen und Defektelektronen
Unterliegt der Festkörper keinen äußeren Störungen oder befindet er sich im stationären Gleichgewicht, so kann sich eine Änderung der Konzentration seiner Ladungsträger nur als Folge von Strömen ergeben. Dafür gilt nach der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial\, \Delta p}{\partial t} = -\frac{1}{e}\,\text{div}\,\boldsymbol{j}_{\text{p}}, \quad \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial\, \Delta n}{\partial t} = \frac{1}{e}\,\text{div}\,\boldsymbol{j}_{\text{n}}. \tag{13}$$

Wenn die äußere Generationsquote G größer als der Rekombinationsüberschuß U_{p} bzw. U_{n} ist, wird das stationäre Gleichgewicht gestört. Es entstehen zusätzliche Ladungsträger. Im entgegengesetzten Falle verringert sich die Konzentration der Ladungsträger. Allgemein erhält man für die Änderung der Konzentrationen die **Bilanzgleichungen**

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} &= \frac{\partial\, \Delta p}{\partial t} = G - U_{\text{p}} - \frac{1}{e}\,\text{div}\,\boldsymbol{j}_{\text{p}}, \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{\partial\, \Delta n}{\partial t} = G - U_{\text{n}} + \frac{1}{e}\,\text{div}\,\boldsymbol{j}_{\text{n}}. \end{aligned}} \tag{14}$$

Beispiel 5.2.2. Generationsprozeß

In einem Fremdhalbleiter wird durch Strahlung mit der äußeren Generationsquote $G = 10^{20}\ \text{m}^{-3}\,\text{s}^{-1}$ ein räumlich konstanter, stationärer Gleichgewichtszustand mit einer Abweichung vom thermischen Gleichgewicht $\Delta n = 10^{15}\ \text{m}^{-3}$ erzeugt. Δn ist klein gegen die Elektronenkonzentration n_0 im thermischen Gleichgewicht. Es liege kein äußeres Feld an, so daß kein Driftstrom und wegen der gleichmäßigen Strahlung auch kein Diffusionsstrom vorhanden ist. Der stationäre Gleichgewichtszustand ist durch $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ gekennzeichnet. Daher folgt aus der Bilanzgleichung (14)

$$G - U_{\text{n}} = 0 \tag{15}$$

bzw. auf Grund der Gleichung (4)

$$G = U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}. \tag{16}$$

Für die Relaxationszeit ergibt sich hieraus

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{G} = \frac{10^{15}}{10^{20}}\,\mathrm{s} = 10^{-5}\,\mathrm{s}.$$

Beispiel 5.2.3. Zeitlicher Ausgleich nach Störung

Nach Ausschalten der Strahlungsquelle stellt sich der thermische Gleichgewichtszustand wieder ein. Die hierfür gültige Relaxationszeit wird als **Abklingzeit** bezeichnet. Sie weicht in der Regel von der Relaxationszeit im stationären Gleichgewichtszustand ab. Es seien auch im vorliegenden Fall keine elektrischen Ströme vorhanden. Die äußere Erzeugerquote ist gleich Null. Dagegen treten zeitliche Veränderungen auf, so daß mit $\frac{\partial}{\partial t} \neq 0$ zu rechnen ist. Für das Abklingen der schwachen Störung erhält man daher aus den Bilanzgleichungen (14) in Verbindung mit (4)

$$\frac{\partial\,\Delta p}{\partial t} = -\frac{\Delta p}{\tau_p}, \quad \frac{\partial\,\Delta n}{\partial t} = -\frac{\Delta n}{\tau_n}. \tag{17}$$

Diese Gleichungen stimmen mit (4.3./12) überein. Als Lösung folgt

$$\Delta p(t) = \Delta p_0 \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_p}}, \tag{18}$$

wobei Δp_0 und Δn_0 die Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht im stationären Gleichgewichtszustand angeben.

Beispiel 5.2.4. Dielektrische Relaxationszeit der Elektronen

Ein Kristall trage über sein gesamtes Volumen gleichmäßig verteilt Raumladungen. Sie erzeugen starke elektrische Kräfte. Gegen die von ihnen in der Bilanzgleichung verursachten Glieder kann der Rekombinationsüberschuß vernachlässigt werden. Es finde keine Erzeugung von Ladungsträgern durch äußere Einwirkung statt, so daß mit $G = 0$ zu rechnen ist. Dagegen treten zeitliche Änderungen auf. Nach dem Ohmschen Gesetz ist

$$\boldsymbol{j}_n = \sigma_n \boldsymbol{E}. \tag{19}$$

Damit ergibt sich nach (13)

$$\frac{\partial\,\Delta n}{\partial t} = \frac{\sigma_n}{e}\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{E} = 0. \tag{20a}$$

Nach Multiplikation mit der Elementarladung folgt wegen $e\,\Delta n = -\varrho$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sigma_n\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{E} = 0. \tag{20}$$

Die Raumladungsdichte ϱ ist mit der elektrischen Erregung $\boldsymbol{D}$ bzw. mit dem elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ durch die MAXWELLsche Gleichung

$$\operatorname{div} \boldsymbol{D} = \varepsilon \operatorname{div} \boldsymbol{E} = \varrho \tag{21}$$

verknüpft (vgl. [4] (1.4./3)). Damit erhält man aus (20) die Differentialgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\sigma_n}{\varepsilon} \varrho = 0. \tag{22}$$

Ihre Lösung lautet

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{t}{\tilde{\tau}_n}} \tag{23}$$

mit der Relaxationszeit

$$\tilde{\tau}_n = \frac{\varepsilon}{\sigma_n} = \frac{\varepsilon}{enb_n}. \tag{24}$$

Sie heißt dielektrische Relaxationszeit.
Für n-leitendes Silizium mit $n = 10^{20}\ \mathrm{m^{-3}}$ folgt nach Tab. 5.1.1 und Tab. 5.1.4

$$\tilde{\tau}_n = \frac{11{,}8 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12}}{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{20} \cdot 0{,}145}\ \mathrm{s} = 4{,}5 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{s}.$$

Die dielektrische Relaxationszeit $\tilde{\tau}$ ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die mit dem Rekombinationsüberschuß nach (4) verknüpften Relaxationszeiten τ:

$$\tilde{\tau} \ll \tau. \tag{25}$$



Probleme

5.2.1. Diffusionslänge

Durch Dauerstrahlung wird in der dünnen Oberflächenschicht eines Fremdhalbleiters auf Siliziumbasis ein zeitlich konstanter Überschuß an Ladungsträgerpaaren erzeugt. Die Absorption der Strahlung sei so groß, daß im Kristallinneren keine Trägerpaare durch äußere Einwirkung entstehen. Es bildet sich eine inhomogene Dichteverteilung aus (vgl. Bild 5.2.1).
Untersuchen Sie die räumliche Verteilung der Trägerpaare, wenn die Relaxationszeit im stationären Gleichgewicht für Elektronen und Defektelektronen gleich 20 μs ist. Die Temperatur betrage $T = 300$ K.

Lösung:

Zur Behandlung des Problems gehen wir von der Bilanzgleichung nach (5.2./14) aus. Wir setzen schwache Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht voraus, so daß nach (5.2./4) für den Rekombinationsüberschuß

$$U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}, \quad U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} \tag{1}$$

geschrieben werden kann. Durch Einsetzen von (1) in die Bilanzgleichungen (5.2./14) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\,\Delta p}{\partial t} &= G - \frac{\Delta p}{\tau_\mathrm{p}} - \frac{1}{e}\operatorname{div}\boldsymbol{j}_\mathrm{p},\\ \frac{\partial\,\Delta n}{\partial t} &= G - \frac{\Delta n}{\tau_\mathrm{n}} + \frac{1}{e}\operatorname{div}\boldsymbol{j}_\mathrm{n}.\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Im Inneren des Kristalls gilt für die äußere Erzeugerquote $G = 0$. Nach (5.2./8) folgt bei fehlendem elektrischem Feld $\boldsymbol{E}$

$$\boldsymbol{j}_\mathrm{n} = eD_\mathrm{n}\,\mathrm{grad}\,\Delta n, \quad \boldsymbol{j}_\mathrm{p} = -eD_\mathrm{p}\,\mathrm{grad}\,\Delta p. \tag{3}$$

Wir sehen von Randstörungen ab und wählen die Richtung senkrecht zur Kristalloberfläche als z-Achse. Der LAPLACE-Operator kann unter diesen Bedingungen durch $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}$ ersetzt werden.

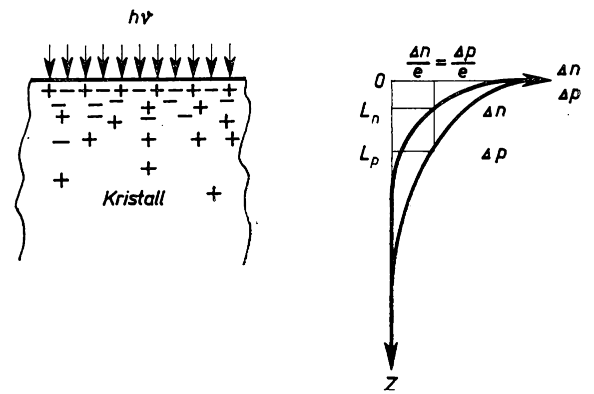


Bild 5.2.1. Verteilung der Ladungen in einem Kristall bei der Ladungsträgerinjektion an der Oberfläche

Die Ladungsverteilung ändert sich räumlich, ist jedoch zeitlich konstant. Daher folgt aus (2) für das Innere des Kristalls

$$-\frac{\Delta p}{\tau_\mathrm{p}} + D_\mathrm{p}\frac{\mathrm{d}^2\,\Delta p}{\mathrm{d}z^2} = 0, \qquad -\frac{\Delta n}{\tau_\mathrm{n}} + D_\mathrm{n}\frac{\mathrm{d}^2\,\Delta n}{\mathrm{d}z^2} = 0. \tag{4}$$

Als Lösung erhält man durch Exponentialansatz

$$\Delta p = \Delta p_0 \mathrm{e}^{-\frac{z}{L_\mathrm{p}}}, \quad \Delta n = \Delta n_0\,\mathrm{e}^{-\frac{z}{L_\mathrm{n}}}, \tag{5}$$

wobei

$$L_\mathrm{n} = \sqrt{\tau_\mathrm{n} D_\mathrm{n}}, \qquad L_\mathrm{p} = \sqrt{\tau_\mathrm{p} D_\mathrm{p}} \tag{6}$$

ist.

Mit der vorgegebenen Relaxationszeit $\tau = \tau_\mathrm{n} = \tau_\mathrm{p} = 20 \cdot 10^{-6}$ s und den Werten nach Beispiel 5.2.1 folgt

$$L_\mathrm{n} = \sqrt{20 \cdot 10^{-6} \cdot 3{,}75 \cdot 10^{-3}}\ \mathrm{m} = 0{,}27\ \mathrm{mm}, \qquad L_\mathrm{p} = \sqrt{20 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}29 \cdot 10^{-2}}\ \mathrm{m} = 0{,}51\ \mathrm{mm}.$$

Die räumlichen Störungen klingen über sehr kurze Entfernungen ab. L_n bzw. L_p heißen Diffusionslänge der Elektronen bzw. der Defektelektronen.

5.2.2. Debye-Länge

In der dünnen Oberflächenschicht eines n-leitenden Siliziumkristalls wird ein zeitlich konstantes Raumladungsfeld erzeugt. Bestimmen Sie das räumliche Abklingen der inhomogenen Verteilung im stationären Zustand, wenn die Gleichgewichtskonzentration $n = 10^{19}\ \mathrm{m}^{-3}$ beträgt. Die Temperatur sei $T = 300$ K.
Wie klingt die inhomogene Verteilung räumlich ab? Untersuchen Sie das Abklingen bei eigenleitendem Silizium. Die Werte sind Tab. 5.1.4 zu entnehmen.

Lösung:

Der stationäre Zustand ist durch $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ gekennzeichnet. Die äußere Erzeugerquote G und der Rekombinationsüberschuß U werden gleich Null gesetzt. Aus den Bilanzgleichungen (5.2./14) ergibt sich damit

$$\operatorname{div} \boldsymbol{j}_n = 0. \tag{1}$$

Das bedeutet, die mit den Raumladungen auftretenden elektrischen Feldern erzeugen einen Driftstrom, der im stationären Gleichgewicht durch einen entgegengerichteten Diffusionsstrom ausgeglichen wird. Nach (5.2./8) und (5.2./10) führt das auf

$$eD_n \operatorname{div} \operatorname{grad} \Delta n + \sigma_n \operatorname{div} \boldsymbol{E} = 0. \tag{2}$$

Wir berücksichtigen

$$\operatorname{div} \boldsymbol{D} = \varepsilon \operatorname{div} \boldsymbol{E} = \varrho, \tag{3}$$

wobei $\boldsymbol{D}$ die elektrische Verschiebungsdichte (Erregung) kennzeichnet. Wählt man die Richtung senkrecht zur Kristalloberfläche als z-Achse, so folgt aus (2) und (3) die Differentialgleichung

$$-D_n \frac{\mathrm{d}^2 \Delta n}{\mathrm{d}z^2} + \frac{\sigma_n \varrho}{\varepsilon} = 0. \tag{4}$$

Ihre Lösung lautet

$$\varrho = \varrho_0\, \mathrm{e}^{-\frac{z}{L_{Dn}}}. \tag{5}$$

Die Größe L_{Dn} gibt die Debye-Länge der Elektronen im Medium an. Sie ist nach (4) und (5) gleich

$$\boxed{L_{Dn} = \sqrt{\frac{\varepsilon D_n}{\sigma_n}} = \sqrt{\tau_n D_n}} \tag{6}$$

bzw. nach (5.2./8a)

$$\boxed{L_{Dn} = \sqrt{\frac{\varepsilon k T}{e^2 n}}}. \tag{7}$$

Bei eigenleitendem Material erhält man für das räumliche Abklingen der Ladungsdichte ebenso

$$\varrho = \varrho_0 \, e^{-\frac{z}{L_D}}, \tag{5a}$$

jedoch mit

$$\boxed{L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k T}{2 e^2 n_E}}}. \tag{7a}$$

Für den Fremdhalbleiter folgt nach (7)

$$L_{Dn} = \sqrt{\frac{11{,}8 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{(1{,}6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{19}}} \text{ m} = 1{,}3 \,\mu\text{m},$$

für den Eigenhalbleiter nach (7a) und Beispiel 5.1.2

$$L_D = \sqrt{\frac{11{,}8 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{2(1{,}6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 5{,}0 \cdot 10^{15}}} = 41 \,\mu\text{m}.$$

5.2.3. Photoleitfähigkeit

In einem n-Halbleiter betrage die Konzentration der Elektronen des Leitungsbandes im thermischen Gleichgewicht $n_0 = 5{,}0 \cdot 10^{20}\,\text{m}^{-3}$. Wird auf den Halbleiter Licht der Frequenz $\nu = 3 \cdot 10^{14}$ Hz mit der Bestrahlungsstärke $E_e = 60\text{ W m}^{-2}$ gerichtet (vgl. Bild 5.2.2), so erhöht sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Mediums um 22%. Die Halbleiterprobe sei so dünn, daß überall mit der gleichen Strahlungsintensität gerechnet werden kann. Es werde angenommen, daß jedes absorbierte Quant ein Ladungsträgerpaar injiziert.

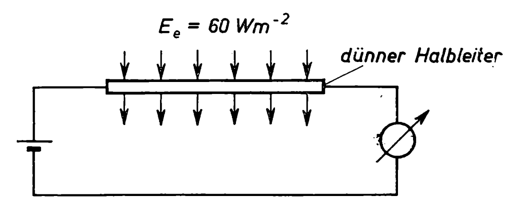


Bild 5.2.2. Schaltung zur Messung der Photoleitfähigkeit

Berechnen Sie die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger im stationären Gleichgewicht sowie die äußere Erzeugerquote G. Der Absorptionskoeffizient des Materials für die betrachtete Wellenlänge sei $\beta = 2{,}5 \cdot 10^3\,\text{m}^{-1}$. Das Verhältnis der Beweglichkeiten von Defektelektronen und Elektronen betrage $\frac{b_p}{b_n} = 0{,}19$. Bei der Untersuchung kann vorausgesetzt werden, daß der Störterm keinen Einfluß auf die Rekombination der Ladungsträger hat.

Lösung:

Im stationären Gleichgewicht bei fehlenden Strömen besteht zwischen der äußeren Erzeugerquote G und der mittleren Lebensdauer τ_n der Elektronen im Leitungsband nach (5.2./5) die Be-

ziehung

$$G = U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}. \tag{1}$$

Eine gleichwertige Beziehung gilt für die Defektelektronen mit $\Delta n = \Delta p$, $\tau_n = \tau_p$, wenn sich die Existenz der Störterme nicht auf die Relaxationszeiten auswirkt.
Die Anzahl N der je Raum- und Zeiteinheit absorbierten Quanten folgt aus der Bestrahlungsstärke E_e, dem Absorptionskoeffizienten β und der Frequenz ν:

$$N = \frac{E_e \beta}{h\nu}. \tag{2a}$$

Jedes absorbierte Quant erzeugt im Mittel γ Ladungsträgerpaare. γ heißt die **Quantenausbeute**. Zwischen der Zahl N absorbierter Quanten und der äußeren Erzeugerquote G besteht die Beziehung

$$G = \gamma N, \tag{2b}$$

woraus

$$G = \frac{\gamma \beta E_e}{h\nu} = \gamma \beta I \tag{2}$$

folgt. Die Größe

$$I = \frac{E_e}{h\nu} \tag{2c}$$

gibt die **Quantenflußdichte** an.
Wir können (1) und (2) gleichsetzen und nach Δn auflösen:

$$\Delta n = \frac{E_e \beta \gamma \tau_n}{h\nu} = I \beta \gamma \tau_n. \tag{3}$$

Die gegenüber dem thermischen Gleichgewicht zusätzlich vorhandenen Ladungsträger vergrößern die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Hierfür erhalten wir nach (3.3.1./5a)

$$\Delta\sigma = e(\Delta n b_n + \Delta p b_p) = e\,\Delta n (b_n + b_p). \tag{4}$$

Dagegen ist die spezifische Leitfähigkeit im thermischen Gleichgewicht durch

$$\sigma = e n_0 b_n \tag{5}$$

gegeben, wenn man die geringe Eigenleitung vernachlässigt. Für die relative Änderung folgt

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta n}{n_0} \frac{b_n + b_p}{b_n} = \frac{\Delta n}{n_0}\left(1 + \frac{b_p}{b_n}\right). \tag{6}$$

Aus ihrer Messung läßt sich, wenn die Beweglichkeiten der Ladungsträger bekannt sind, Δn bestimmen. Wie aus (6) hervorgeht, hängt die relative Änderung der Leitfähigkeit nur vom Verhältnis der Beweglichkeiten für Elektronen und Defektelektronen ab.
Mittels (1) und (2) kann bei bekanntem Δn die mittlere Lebensdauer τ_n berechnet werden.
Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir für Δn nach (6)

$$\Delta n = n_0 \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \frac{1}{1 + \frac{b_p}{b_n}} = 5{,}0 \cdot 10^{20} \cdot 0{,}22 \frac{1}{1{,}19}\,\mathrm{m^{-3}} = 9{,}2 \cdot 10^{19}\,\mathrm{m^{-3}}.$$

Für die äußere Generationsquote folgt aus (2)

$$N = G = \frac{60 \cdot 1 \cdot 2{,}5 \cdot 10^3}{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{14}} \text{ m}^{-3}\text{ s}^{-1} = 7{,}5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}\text{ s}^{-1}.$$

Damit ergibt sich nach (1) für die mittlere Lebensdauer

$$\tau_n = \frac{9{,}2 \cdot 10^{19}}{7{,}5 \cdot 10^{23}} \text{ s} = 1{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ s}.$$

5.2.4. Abklingen einer starken Störung

Die Konzentration der Elektronen im Leitungsband betrage für einen reinen Kristall $n_E = 10^{12}$ m^{-3}. Nach Dotierung mit Fremdatomen werde $n_0 = 10^{19}$ m^{-3} gemessen. Eine intensive Strahlung erzeuge $G = 10^{26}$ m^{-3} s^{-1} Trägerpaare. Im stationären Gleichgewicht seien $\Delta n_0 = \Delta p_0 = 10^{21}$ m^{-3} Trägerpaare mehr als im thermischen Gleichgewicht vorhanden.
Untersuchen Sie den Rekombinationsprozeß nach Ausschalten der Lichteinwirkung. Nach welcher Zeit ist der Ladungsträgerüberschuß auf den Anteil 1/e abgesunken? Die Rekombination erfolge durch Band-Band-Übergänge.

Lösung:

Durch die Abweichungen Δn_0, Δp_0 vom thermischen Gleichgewicht tritt ein Rekombinationsüberschuß

$$U = R - g \tag{1}$$

auf. Wird die äußere Einwirkung ausgeschaltet, so klingt dieser ebenso wie der Ladungsträgerüberschuß ab.
Die Rekombinationsrate ist sowohl der Elektronenkonzentration n als auch der Löcherkonzentration p proportional:

$$R(t) = R_0 n(t)\, p(t). \tag{2}$$

Für die Rate der thermischen Generation können wir nach (5.2./2)

$$g = R_0 n_0 p_0 = R_0 n_E^2 \tag{3}$$

schreiben. Damit ergibt sich für den Rekombinationsüberschuß eine Darstellung der Form

$$U = U_0[n(t)\, p(t) - n_0 p_0]. \tag{4}$$

U mit der Maßeinheit m^{-3} s^{-1} kann als **Reaktionsgeschwindigkeit** gedeutet werden. U_0 mit der Einheit m^3 s^{-1} wird daher als **Geschwindigkeitskoeffizient** bezeichnet.
Nach Ausschalten der äußeren Störung erhält man auf Grund der Bilanzgleichung (5.2./14)

$$-\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = U = U_0[n(t)\, p(t) - n_0 p_0]. \tag{5}$$

Dieselbe Gleichung besteht für $\Delta p(t)$.
Im Produkt der zeitlich abhängigen Größen berücksichtigen wir $\Delta n = \Delta p$ und schreiben

$$n(t)\, p(t) = (n_0 + \Delta n)\left(\frac{n_E^2}{n_0} + \Delta n\right). \tag{6}$$

Die Elektronenkonzentration n_E im Eigenhalbleiter ist bei Zimmertemperatur nur sehr klein (vgl. Beispiel 5.1.2). Für starke Störungen

$$\Delta n \gg \frac{n_E^2}{n_0} = p_0 \tag{7}$$

folgt damit aus (1)

$$-\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = U_0[n_0 + \Delta n(t)] \Delta n(t). \tag{8}$$

Diese Differentialgleichung für $\Delta n(t)$ läßt sich durch Trennung der Variablen lösen:

$$U_0 t = \frac{1}{n_0} \ln \frac{n_0 + \Delta n(t)}{\Delta n(t)} + C. \tag{9}$$

Die Festlegung von C erfolgt durch die Anfangsbedingung

$$\Delta n(0) = \Delta n_0. \tag{10}$$

Damit ergibt sich

$$\Delta n(t) = n_0 \frac{\Delta n_0}{(\Delta n_0 + n_0)\,e^{n_0 U_0 t} - \Delta n_0} \tag{11a}$$

und nach Umformung

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 \frac{e^{-n_0 U_0 t}}{1 + \frac{\Delta n_0}{n_0}(1 - e^{-n_0 U_0 t})}. \tag{11}$$

Zur Zeit $t = 0$, wenn die äußere Einwirkung ausgeschaltet wird, ist

$$G = U_0[n(0)\,p(0) - n_E^2], \tag{12}$$

wofür wir wegen $\Delta n_0 \gg n_0$, $\Delta n_0 = \Delta p_0$ auch

$$G = U_0\,\Delta n_0\,\Delta p_0 \quad \text{bzw.} \quad U_0 = \frac{G}{\Delta n_0^2} \tag{13}$$

schreiben können.
Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir

$$U_0 = \frac{10^{26}}{10^{42}}\ \mathrm{m^3\,s^{-1}} = 10^{-16}\ \mathrm{m^3\,s^{-1}}.$$

Damit ergibt sich aus (11)

$$\frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0} = \frac{e^{-10^3 t}}{1 + 100\,(1 - e^{-10^3 t})}.$$

Für $t \ll 1$ ms setzen wir

$$t' = 10^3 t,$$

t' gibt also die Zeit in ms an. Durch Reihenentwicklung folgt

$$\frac{\Delta n(t')}{\Delta n_0} = \frac{1 - t' + \cdots}{1 + 100\,t - \cdots}.$$

Dieser Wert ist auf 1/e für

$$t'_{1/e} = \frac{(e-1)\,e}{e+100}\ \text{ms} = 45\ \text{ms}$$

abgesunken.

5.2.5. Rekombination über Zwischenbandterme

In Halbleitern erfolgt die Rekombination vorwiegend über Störterme. Band-Band-Übergänge bei der Rekombination können vernachlässigt werden (vgl. Bild 5.2.3).
Ein Halbleiter sei mit Akzeptoren dotiert. a) Untersuchen Sie allgemein den Aufbau und den Abbau des stationären Gleichgewichtes beim Einschalten und beim Ausschalten des Strahlungsfeldes. b) Wie erfolgt die Rekombination der Ladungsträger, wenn die Konzentration N_A der

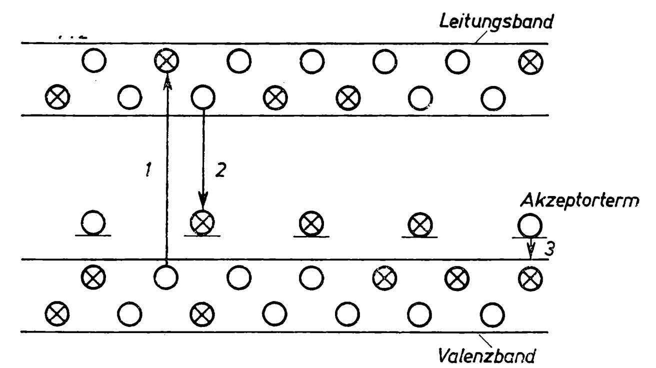


Bild 5.2.3. Rekombination über einen Akzeptorterm

1 Injektion eines Ladungsträgerpaares
2 Rekombination eines Elektrons
3 Rekombination eines Defektelektrons

Rekombinationszentren gering ist? Stellen Sie unter dieser Voraussetzung die Bedingung für eine vollständige Kopplung zwischen der Rekombination der Defektelektronen und der Rekombination der Elektronen auf. Dabei ist ein p-Halbleiter mit $\gamma_A n_1 = 4{,}0 \cdot 10^{17}\ \text{m}^{-3}$, $\frac{1}{\gamma_A} p_1 = 9{,}0 \cdot 10^{19}\ \text{m}^{-3}$ (vgl. 5.1.3.) zugrunde zu legen. Welche Konzentration der Akzeptoren ist bei dem vorliegenden Halbleiter zulässig, wenn eine vollständige Kopplung der Rekombinationen gefordert wird?

Lösung:

Es ist mit unterschiedlichen Relaxationszeiten τ_n bzw. τ_p und mit voneinander abweichenden Rekombinationsüberschüssen U_n bzw. U_p zu rechnen. Für $j_n = j_p = 0$ erhalten wir nach den Bilanzgleichungen (5.2./14)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial\,\Delta n}{\partial t} = G - U_n, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial\,\Delta p}{\partial t} = G - U_p. \tag{1}$$

Beim Übergang vom thermischen in den stationären Gleichgewichtszustand verändert sich die Elektronenkonzentration im Akzeptorterm. Hierfür erhalten wir

$$\Delta n_A = n_A - n_{A0}. \tag{2}$$

Die Veränderung Δp der Löcherkonzentration ergibt sich als Summe der Änderungen Δn im Leitungsband und Δn_A im Akzeptorterm:

$$\Delta p = \Delta n + \Delta n_A. \tag{3}$$

Die Rekombinationsquote R_n ist nach dem Massenwirkungsgesetz (5.1.3./8) proportional der Elektronenkonzentration n im Leitungsband und der Löcherkonzentration p_A im Akzeptorterm:

$$R_n = R_{n0} n p_A. \tag{4}$$

Bei der Quote g_n der thermischen Generation aus dem Akzeptorterm ist eine Proportionalität mit n_A anzusetzen:

$$g_n = g_{n0} n_A. \tag{5}$$

Da andererseits nach (5.1.3./11) im thermischen Gleichgewicht die Beziehung

$$n_0 p_{A0} = n_{A0} \gamma_A n_1 \tag{6}$$

besteht, ergibt sich für den Rekombinationsüberschuß der Elektronen

$$U_n = U_{n0}(n p_A - \gamma_A n_1 n_A). \tag{7}$$

Ebenso folgt für den Rekombinationsüberschuß der Defektelektronen mittels (5.1.3./14)

$$U_p = U_{p0}\left(p n_A - \frac{1}{\gamma_A} p_1 p_A\right). \tag{8}$$

Wie aus (7) und (8) hervorgeht, verschwinden U_n und U_p im thermischen Gleichgewicht.
Wir setzen $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$, $p_A = p_{A0} - \Delta n_A$, $n_A = n_{A0} + \Delta n_A$ in (7) bzw. (8) ein und erhalten

$$U_n = U_{n0}(p_{A0}\,\Delta n - [n_0 + \gamma_A n_1]\,\Delta n_A - \Delta n\,\Delta n_A), \tag{9}$$

$$U_p = U_{p0}\left(n_{A0}\,\Delta p + \left[p_0 + \frac{1}{\gamma_A} p_1\right]\Delta n_A + \Delta p\,\Delta n_A\right). \tag{10}$$

Die Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht seien nur klein:

$$\left.\begin{aligned} \Delta n &\ll n_0 + \gamma_A n_1 \quad \text{bzw.} \quad \Delta n_A \ll p_{A0}, \\ \Delta p &\ll p_0 + \frac{1}{\gamma_A} p_1 \quad \text{bzw.} \quad \Delta n_A \ll n_{A0}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Unter diesen Voraussetzungen können in (9) und (10) die Glieder zweiter Ordnung in den Abweichungen vernachlässigt werden. Wir setzen (9) und (10) in die Bilanzgleichungen (1) ein, berücksichtigen (11) und drücken Δn_A gemäß (3) aus. Es folgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial\,\Delta n}{\partial t} &= G - U_{n0}\,[(p_{A0} + n_0 + \gamma_A n_1)\,\Delta n(t) - (n_0 + \gamma_A n_1)\,\Delta p(t)], \\ \frac{\partial\,\Delta p}{\partial t} &= G - U_{p0}\left[-\left(p_0 + \frac{1}{\gamma_A} p_1\right)\Delta n(t) + \left(n_{A0} + p_0 + \frac{1}{\gamma_A} p_1\right)\Delta p(t)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Für den **Aufbau** des stationären Zustandes gelten die Anfangsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} &\Delta n(0) = 0, && \Delta p(0) = 0; \\ &\left(\frac{\partial}{\partial t}\,\Delta n\right)_{t=0} = G, && \left(\frac{\partial}{\partial t}\,\Delta p\right)_{t=0} = G. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Der **Abbau** ist durch die Anfangsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} &\Delta n(0) = \Delta n_0, && \Delta p(0) = \Delta p_0; \\ &\left(\frac{\partial}{\partial t}\,\Delta n\right)_{t=0} = -G, && \left(\frac{\partial}{\partial t}\,\Delta p\right)_{t=0} = -G \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

bestimmt.

Die Werte für Δn_0 und Δp_0 im stationären Gleichgewichtszustand ergeben sich, wenn in (12) die zeitlichen Ableitungen verschwinden. Man erhält ein System zweier inhomogener linearer algebraischer Gleichungen. Ihre Wurzeln stellen partikuläre Lösungen des inhomogenen Gleichungssystems (12) dar:

$$\Delta n_0 = (\Delta n)_{\text{stat}} = G\tau_{\text{n}}, \quad \Delta p_0 = (\Delta p)_{\text{stat}} = G\tau_{\text{p}}. \tag{15}$$

Für τ_{n} und τ_{p} folgt

$$\tau_{\text{n}} = \frac{U_{\text{n}0}(n_0 + \gamma_{\text{A}} n_1) + U_{\text{p}0}\left(p_0 + \dfrac{1}{\gamma_{\text{A}}}\,p_1 + n_{\text{A}0}\right)}{U_{\text{n}0}U_{\text{p}0}\left[(n_0 + \gamma_{\text{A}} n_1)\,n_{\text{A}0} + \left(p_0 + \dfrac{1}{\gamma_{\text{A}}}\,p_1 + n_{\text{A}0}\right)p_{\text{A}0}\right]}, \tag{16}$$

$$\tau_{\text{p}} = \frac{U_{\text{n}0}\left(p_{\text{A}0} + n_0 + \dfrac{1}{\gamma_{\text{A}}}\,n_1\right) + U_{\text{p}0}\left(p_0 + \dfrac{1}{\gamma_{\text{A}}}\,p_1\right)}{U_{\text{n}0}U_{\text{p}0}\left[(n_0 + \gamma_{\text{A}} n_1)\,n_{\text{A}0} + \left(p_0 + \dfrac{1}{\gamma_{\text{A}}}\,p_1 + n_{\text{A}0}\right)p_{\text{A}0}\right]}. \tag{17}$$

Der Nenner läßt sich mittels (5.1.3./12) und (5.1.3/11) bzw. (5.1.3./14) vereinfachen:

$$(n_0 + \gamma_{\text{A}} n_1)\,n_{\text{A}0} + \left(p_0 + \frac{1}{\gamma_{\text{A}}}\,p_1 + n_{\text{A}0}\right)p_{\text{A}0} = p_{\text{A}} n_{\text{A}0} + (p_0 + n_0)\,N_{\text{A}}. \tag{18}$$

Die Lösung des homogenen Gleichungssystems erfolgt durch Exponentialansatz

$$\Delta n = A_{\text{n}}\,\mathrm{e}^{\alpha t}, \quad \Delta p = A_{\text{p}}\,\mathrm{e}^{\alpha t}$$

und ergibt als allgemeine Lösung

$$\left.\begin{aligned} (\Delta n)_{\text{homogen}} &= A_{\text{n}1}\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_{\text{n}2}\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_2}}, \\ (\Delta p)_{\text{homogen}} &= A_{\text{p}1}\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_{\text{p}2}\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_2}} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

mit

$$\frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{A}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} - B}, \tag{20}$$

$$A = U_{\text{n}0}(n_0 + \gamma_{\text{A}} n_1 + p_{\text{A}0}) + U_{\text{p}0}\left(p_0 + \frac{1}{\gamma_{\text{A}}}\,p_1 + n_{\text{A}0}\right), \tag{20a}$$

$$B = U_{\text{n}0}U_{\text{p}0}[p_{\text{A}0}n_{\text{A}0} + (p_0 + n_0)\,N_{\text{A}}], \tag{20b}$$

$$\frac{A_{\text{n}2}}{A_{\text{p}2}} = \frac{\tau_{\text{n}} - \tau_1}{\tau_{\text{p}} - \tau_1}, \quad \frac{A_{\text{n}1}}{A_{\text{p}1}} = \frac{\tau_{\text{n}} - \tau_2}{\tau_{\text{p}} - \tau_2}. \tag{20c}$$

Für den Aufbau des stationären Gleichgewichtssystems erhält man auf Grund der Anfangsbedingungen (13)

$$\left.\begin{aligned}\Delta n(t) &= G\left[\tau_n + \frac{\tau_1(\tau_n - \tau_2)}{\tau_2 - \tau_1}\,e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \frac{\tau_2(\tau_n - \tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}\,e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right],\\ \Delta p(t) &= G\left[\tau_p + \frac{\tau_1(\tau_p - \tau_2)}{\tau_2 - \tau_1}\,e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \frac{\tau_2(\tau_p - \tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}\,e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right].\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Der Abbau des stationären Gleichgewichtssystems ist durch die Anfangsbedingungen (14) bestimmt und wird durch

$$\left.\begin{aligned}\Delta n(t) &= G\left[-\frac{\tau_1(\tau_n - \tau_2)}{\tau_2 - \tau_1}\,e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{\tau_2(\tau_n - \tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}\,e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right],\\ \Delta p(t) &= G\left[-\frac{\tau_1(\tau_p - \tau_2)}{\tau_2 - \tau_1}\,e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{\tau_2(\tau_p - \tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}\,e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right]\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

wiedergegeben.

Bei **schwacher Konzentration** N_A der Rekombinationszentren kann

$$n_{A0} \ll p_0 + \frac{1}{\gamma_A} p_1, \quad p_A \ll n_0 + \gamma_A n_1 \tag{23}$$

angenommen werden. Nach (20a) und (20b) folgt

$$A^2 \gg B \tag{23a}$$

und damit

$$\tau_2 \gg \tau_1 = \frac{1}{U_{n0}(n_0 + \gamma_A n_1) + U_{p0}\left(p_0 + \frac{1}{\gamma_A} p_1\right)}. \tag{23b}$$

Für τ_2 ergibt sich aus (20) der gleiche Wert wie für τ_n und τ_p aus (16) und (17)

$$\tau_n = \tau_p = \tau_2 = \frac{1}{N_A(n_0 + p_0)}\left[\frac{n_0 + \gamma_A n_1}{U_{p0}} + \frac{p_0 + \frac{1}{\gamma_A} p_1}{U_{n0}}\right] = \tau_0. \tag{24}$$

Damit folgt aus (21) für den Aufbau des stationären Gleichgewichtes

$$\Delta n(t) = \Delta p(t) = G\tau_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}}\right), \tag{25}$$

für den Abbau

$$\Delta n(t) = \Delta p(t) = G\tau_0\, e^{-\frac{t}{\tau_0}}. \tag{26}$$

Bei schwacher Dichte der Störstellen ist die Rekombination der Elektronen mit der Rekombination der Defektelektronen vollständig gekoppelt; es gilt für den Aufbau wie für den Abbau

$$\Delta n(t) = \Delta p(t). \tag{27}$$

Die Bedingungen (23) für vollständige Kopplung bedeuten nach (5.1.3./11 a) und (5.1.3./14a)

$$N_A \ll \frac{\left(p_0 + \frac{p_1}{\gamma_A}\right)^2}{\frac{p_1}{\gamma_A}}, \quad N_A \ll \frac{(n_0 + \gamma_A n_1)^2}{\gamma_A n_1}. \tag{28}$$

Wir setzen wegen der geringen Dichte der Störstellen genähert

$$n_0 \approx p_0 \approx n_E = \sqrt{n_1 p_1} = \sqrt{4 \cdot 10^{17} \cdot 9 \cdot 10^{19}}\,\mathrm{m}^{-3} = 6 \cdot 10^{18}\,\mathrm{m}^{-3}$$

und erhalten mit den vorgegebenen Werten aus der ersten Bedingung (28)

$$N_A \ll \frac{(6{,}0 \cdot 10^{18} + 9{,}0 \cdot 10^{19})^2}{9{,}0 \cdot 10^{19}}\,\mathrm{m}^{-3} = 1{,}0 \cdot 10^{20}\,\mathrm{m}^{-3}.$$

Die gleiche obere Schranke ergibt sich aus der zweiten Bedingung (28). N_A darf hiernach höchstens die Größenordnung $10^{18} \cdots 10^{19}\,\mathrm{m}^{-3}$ erreichen, wenn die Rekombination der Ladungsträger gekoppelt sein soll.

5.2.6. Entkopplung der Rekombination von Elektronen und Defektelektronen

Untersuchen Sie den Auf- und Abbau des stationären Gleichgewichtes für sehr tiefe Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt. Die Konzentration der Rekombinationszentren sei so groß, daß die Voraussetzungen (5.2.5./23) nicht erfüllt sind.
Bestimmen Sie die Koeffizienten U_{n0} und U_{p0} der Rekombinationsüberschüsse U_n und U_p für einen Halbleiter mit der Störstellendichte $N_A = 5 \cdot 10^{18}\,\mathrm{m}^{-3}$, wenn die Relaxationszeiten $\tau_n = 0{,}5$ ms, $\tau_p = 2$ ms betragen, während das Verhältnis der unbesetzten zu den besetzten Störstellenplätzen $\frac{n_A}{p_A} = 0{,}01$ ist.

Lösung:

Bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt sind auch die Zwischenbandterme nur wenig besetzt, so daß mit

$$n_{A0} \ll N_A, \quad p_{A0} = N_A \tag{1}$$

gerechnet werden kann. Die Konzentration der Elektronen im Leitungsband ist klein gegen die Konzentration der Defektelektronen:

$$n_0 \ll p_0. \tag{2}$$

Ebenso gilt

$$n_1 \ll p_1. \tag{3}$$

Nach (5.1.3./14) folgt aus (1)

$$\frac{p_1}{\gamma_A} = \frac{p_0 n_{A0}}{p_{A0}} \ll p_0. \tag{4}$$

Die Konzentration der Defektelektronen kann gleich der Konzentration der Elektronen im Akzeptorterm gesetzt werden:

$$n_{A0} = p_0. \tag{5}$$

Damit ergibt sich auf Grund der allgemeinen Lösungen in 5.2.5. nach (5.2.5./16) bis (5.2.5./18) bei nicht zu großen Differenzen in den Größenordnungen der Geschwindigkeitskoeffizienten U_{n0} und U_{p0}

$$\tau_n = \frac{1}{U_{n0} N_A}, \tag{6}$$

$$\tau_p = \frac{1}{2 U_{p0} n_A}. \tag{7}$$

Aus (5.2.5./20) erhält man

$$\tau_1 = \tau_n, \qquad \tau_2 = \tau_p. \tag{8}$$

Wir setzen diese Beziehungen in (5.2.5./21) und (5.2.5./22) ein. Es folgt für den Aufbau des stationären Gleichgewichtes

$$\Delta n(t) = G\tau_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right), \tag{9}$$

$$\Delta p(t) = G\tau_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right). \tag{10}$$

Für den Abbau erhält man

$$\Delta n(t) = G\tau_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}}, \tag{11}$$

$$\Delta p(t) = G\tau_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \tag{12}$$

Elektronen- und Defektelektronenkonzentration fallen mit getrennten Relaxationszeiten ab. Ihre Rekombination ist völlig entkoppelt. Mit den vorgegebenen Werten ergibt sich aus (6)

$$U_{n0} = \frac{1}{\tau_n N_A} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{18}}\ \mathrm{m^3\,s^{-1}} = 4 \cdot 40^{-16}\ \mathrm{m^3\,s^{-1}},$$

$$U_{p0} = \frac{1}{2\tau_p \dfrac{n_A}{p_A} N_A} = \frac{1}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{18}}\ \mathrm{m^3\,s^{-1}} = 5 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{m^3\,s^{-1}}.$$



Aufgaben

A 5.2.1. Die Elektronenstreuung an Gitterfehlstellen zeigt in bezug auf die Beweglichkeit der Ladungsträger unterschiedliche Auswirkungen, je nachdem, ob die Streuung an neutralen oder geladenen Fehlstellen erfolgt. Überlegen Sie, welche Art von Fehlstellen nahe dem absoluten Nullpunkt für die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich ist.

A 5.2.2. Bestimmen Sie für den Siliziumkristall die Vakuumwellenlänge des Lichtes, das einen Elektronenübergang vom Donatorterm in das Leitungsband hervorruft ($\Delta W_D = 0{,}045$ eV).

A 5.2.3. Untersucht wird die Abnahme der Elektronenkonzentration nach Aufhebung einer äußeren Störung. Die Kurzzeitmessungen ergeben eine Abnahme der Elektronenkonzentration auf 2,5% in der Zeit zwischen 0,1 ms und 0,5 ms nach Ausschalten der Störung. Bestimmen Sie die Relaxationszeit unter der Voraussetzung einer schwachen Störung.

A 5.2.4. Wie groß ist die äußere Erzeugerquote in einem Halbleiter mit der Absorptionskonstanten $\beta = 4{,}5\ \mathrm{mm^{-1}}$ für die Frequenz $\nu = 2{,}5 \cdot 10^{14}$ Hz bei einer Bestrahlungsstärke von $0{,}02\ \mathrm{W\,cm^{-2}}$ ($\gamma = 1$)?

A 5.2.5. Berechnen Sie die Debye-Länge der Elektronen in n-leitendem Silizium bei Zimmertemperatur 300 K, wenn die Elektronenkonzentration $n = 10^{21}\ \mathrm{m^{-3}}$ beträgt. (Werte nach Tab. 5.1.4).

A 5.2.6. In einem Halbleiter beträgt die äußere Erzeugerquote $G = 10^{24}$ m^{-3} s^{-1}, die Relaxationszeit für die Trägerpaare $\tau = 5 \cdot 10^{-6}$ s. Wie groß ist die Überschußkonzentration im stationären Gleichgewicht?

A 5.2.7. Durch Lichteinwirkung werden in einem Halbleiter $G = 5 \cdot 10^{25}$ m^{-3} s^{-1} Trägerpaare injiziert. Die **Halbwertzeit** für das Abklingen beträgt 250 µs. Rekombinationszentren seien nicht vorhanden. Berechnen Sie die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht unter der Einwirkung der Strahlung.

A 5.2.8. Vergleichen Sie auf Grund der Relaxationszeiten die Diffusionslänge und die DEBYE-Länge miteinander.

A 5.2.9. Wie groß ist die dielektrische Relaxationszeit der Defektelektronen in p-leitendem Silizium für $p = 10^{20}$ m^{-3}?

A 5.2.10. Durch Lichteinwirkung werden in einem p-Halbleiter $6{,}5 \cdot 10^{22}$ m^{-3} s^{-1} Trägerpaare erzeugt. Die Relaxationszeit ist für Elektronen und Defektelektronen gleich $\tau = 0{,}2$ ms, das Verhältnis der Beweglichkeiten $b_p/b_n = 0{,}15$. Wie groß ist die Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, wenn im thermischen Gleichgewicht die Konzentration der Defektelektronen $p_0 = 2{,}5 \cdot 10^{20}$ m^{-3} beträgt?

A 5.2.11. Berechnen Sie nach der EINSTEIN-Beziehung den Diffusionskoeffizienten für die Elektronen und für die Defektelektronen in Germanium bei 300 K (Werte nach Tab. 5.1.4).

A 5.2.12. Bestimmen Sie die dielektrische Relaxationszeit der Elektronen bei Zimmertemperatur in einem n-Halbleiter auf Siliziumbasis mit der Elektronenkonzentration $n = 10^{21}$ m^{-3} (vgl. Tab. 5.1.4 und Tab. 5.1.1).

A 5.2.13. Wie groß ist bei 300 K die Diffusionslänge der Elektronen in einem n-Halbleiter auf Siliziumbasis, wenn die Relaxationszeit $\tau = 5 \cdot 10^{-6}$ s beträgt?

A 5.2.14. An der Oberfläche eines Halbleiters nach Bild 5.2.1 werden durch Strahlung Ladungsträgerpaare injiziert. Untersucht wird die Verteilung der Defektelektronen. Ihre Diffusionslänge sei $L_p = 2{,}5$ mm, ihr Diffusionskoeffizient $D_p = 40$ cm^2 s^{-1}. An der Halbleiteroberfläche sei im stationären Gleichgewicht die Dichte des elektrischen Stromes der Defektelektronen $j_p = 1{,}6$ mA cm^{-2}. Bestimmen Sie die Dichte der injizierten Defektelektronen im stationären Gleichgewicht an der Oberfläche des Halbleiters, wenn angenommen wird, daß kein äußeres Feld anliegt.

A 5.2.15. Wie groß ist in der vorangegangenen Aufgabe die elektrische Feldstärke an der Oberfläche des Kristalls, wenn die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Probe $\sigma_0 = 5{,}0\ \Omega^{-1}$ m^{-1}, das Verhältnis der Beweglichkeiten $b_n/b_p = 3{,}5$ beträgt. Die Stromdichte sei $j = j_n + j_p = 3{,}2$ mA cm^{-2}. Der Driftstrom der Defektelektronen kann vernachlässigt werden, ebenso die Konzentration der Defektelektronen. Es seien keine Rekombinationszentren vorhanden.

A 5.2.16. In einem p-Halbleiter wird $\dfrac{U_{n0}}{U_{p0}} = 0{,}2$ beobachtet. Ferner sei $\gamma_A n_1 = 8{,}0 \cdot 10^{19}$ m^{-3}, $\dfrac{1}{\gamma_A} p_1 = 2{,}0 \cdot 10^{23}$ m^{-3}, die Akzeptordichte $N_A = 10^{17}$ m^{-3}. Für die Relaxationszeit wird $\tau = 0{,}5$ ms gemessen. Berechnen Sie daraus die Geschwindigkeitskoeffizienten U_{n0} und U_{p0}.

A 5.2.17. Geben Sie zur vorangegangenen Aufgabe die Störstellendichte an, bis zu der mit einer vollständigen Kopplung der Rekombinationsprozesse gerechnet werden kann.

A 5.2.18. Untersuchen Sie die Rekombination der Ladungsträger in einem p-Halbleiter bei sehr hohen Temperaturen und sehr großen Konzentrationen der Rekombinationszentren unter der Voraussetzung $n_A \gg p_A$.

A 5.2.19. Wie sind die Formeln nach 5.2.5. abzuändern, wenn die Rekombination über Donatoren erfolgt?

5.3. Kontakt- und Oberflächeneffekte

E Einführung

Diffusionspotential

Beim Kontakt zwischen zwei verschiedenen Festkörpern I und II fließen Elektronen wechselseitig von einem Medium in das andere. Sie haben dabei unterschiedliche Anziehungskräfte zu überwinden. Diese werden durch die Austrittspotentiale W_{AI} bzw. W_{AII} charakterisiert. Infolge der voneinander verschiedenen Austrittspotentiale kommt es auf der einen Seite zur Elektronenanreicherung, auf der anderen zur Elektronenverarmung. Es bildet sich eine elektrische **Dipolschicht** nach Bild 5.3.1

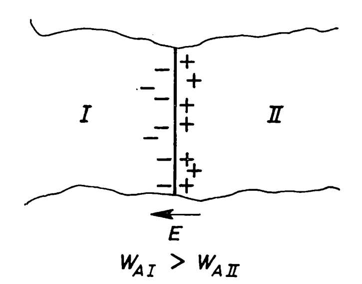


Bild 5.3.1. Dipolschicht an der Kontaktstelle zweier Festkörper

aus. Sie erzeugt ein elektrisches Feld $\boldsymbol{E}$, das die weitere Anreicherung elektrischer Ladung unterbindet. Die Dipolschicht wird als SCHOTTKYsche Sperrschicht bezeichnet.

Das von der Dipolschicht erzeugte elektrische Potential u_{V} ist an der Kontaktstelle gleich der Differenz zwischen den beiden Austrittsarbeiten, dividiert durch die Elementarladung:

$$u_{\mathrm{V}} = \frac{W_{\mathrm{AI}} - W_{\mathrm{AII}}}{e}.$$

u_{V} heißt **Volta-Spannung**. Sie ist der direkten Messung zugänglich.

Auch im Gleichgewicht, nach Aufbau der SCHOTTKYschen Sperrschicht, fließt ein schwacher Elektronenstrom von I nach II. Er wird durch einen gleich starken Strom von II nach I ausgeglichen.

Das elektrische Feld $\boldsymbol{E}$ der Dipolschicht kann durch ein elektrostatisches Potential dargestellt werden:

$$\boldsymbol{E} = -\operatorname{grad} \Phi_{\mathrm{D}}. \tag{1}$$

Φ_{D} heißt **Diffusionspotential.** Seine Größe wird nicht nur durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten bestimmt; auch Fremdsubstanzen und die Beschaffenheit der Oberfläche sind für seine funktionelle Abhängigkeit $\Phi_{\mathrm{D}} = \Phi_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r})$ von Bedeutung.

Die potentielle Energie $-e\Phi_D$ der Elektronen im Raumladungsfeld addiert sich zur Energie $W(\boldsymbol{r})$ der Elektronen im Kristallgitter. Wegen der Ortsabhängigkeit des Diffusionspotentials ist auch die Energie $W(\boldsymbol{r})$ im Raumladungsfeld ortsabhängig:

$$\boxed{W(\boldsymbol{r}) = W - e\Phi_D(\boldsymbol{r})}. \tag{2}$$

Wie aus (2) hervorgeht, werden im Raumladungsfeld die Energiebänder als Bereiche zulässiger Energie um $-e\Phi_D(\boldsymbol{r})$ verschoben. Das gleiche gilt für die Störterme:

$$W_L \to W_L - e\Phi_D, \qquad W_V \to W_V - e\Phi_D,$$

$$W_D \to W_D - e\Phi_D, \qquad W_A \to W_A - e\Phi_D.$$

Die **Konzentration der Elektronen und Defektelektronen** im Raumladungsfeld ist ortsabhängig. Nach (5.1./16) bzw. (5.1./20) folgt

$$n(\boldsymbol{r}) = \tilde{n}\, \mathrm{e}^{-\frac{W_L - e\Phi_D - \zeta}{kT}} = n\, \mathrm{e}^{\frac{e\Phi_D}{kT}}, \tag{3a}$$

$$p(\boldsymbol{r}) = \tilde{p}\, \mathrm{e}^{-\frac{\zeta - W_V + e\Phi_D}{kT}} = p\, \mathrm{e}^{-\frac{e\Phi_D}{kT}}. \tag{3b}$$

Darin bedeuten n bzw. p die Konzentrationen im thermischen Gleichgewicht nach der BOLTZMANN-Statistik ohne Diffusionspotential. Der Parameter ζ ist wie bei nichtvorhandenem Diffusionspotential aus den Gleichgewichtsbedingungen zu ermitteln. Er ist für alle Teilchen gleich.
Wie aus (3a) und (3b) hervorgeht, ist auch bei vorhandenen Raumladungen Gleichung (5.1./31) erfüllt:

$$n(\boldsymbol{r})\, p(\boldsymbol{r}) = np = n_E^2.$$

Die Verarmung an der einen Trägersorte ist mit der gleichzeitigen Anreicherung der anderen verbunden.
Für die Konzentration negativ geladener Akzeptoren ergibt sich nach (5.1./21b)

$$n_A(\boldsymbol{r}) = \frac{N_A}{\mathrm{e}^{\frac{W_A - e\Phi_D - \zeta + kT \ln \gamma_A}{kT}} + 1}, \tag{3c}$$

für die Dichte geladener Donatoren

$$p_D(\boldsymbol{r}) = \frac{N_D}{\mathrm{e}^{-\frac{W_D - e\Phi_D - \zeta + kT \ln \gamma_D}{kT}} + 1}. \tag{3d}$$

Das Diffusionspotential $\Phi_D(\boldsymbol{r})$ wird aus der **Poissonschen Gleichung** bestimmt. Nach den MAXWELLschen Gleichungen besteht die Beziehung

$$\operatorname{div} \boldsymbol{D} = \varepsilon \operatorname{div} \boldsymbol{E} = \varrho, \tag{4a}$$

wobei ϱ die Raumladungsdichte kennzeichnet. Hieraus folgt nach (2) die POISSONsche Gleichung

$$\boxed{\operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi = -\frac{\varrho}{\varepsilon}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\triangle \Phi_D = -\frac{\varrho}{\varepsilon}}. \tag{4}$$

Die elektrische Ladungsdichte im Raumladungsgebiet ergibt sich aus

$$\varrho = e[p(\boldsymbol{r}) + p_D(\boldsymbol{r}) - n(\boldsymbol{r}) - n_A(\boldsymbol{r})]. \tag{5}$$

Bei verschwindendem Diffusionspotential Φ_D geht auch die Raumladungsdichte auf Grund der Neutralitätsbedingung (5.1./23) gegen Null. Dagegen ist (5.1./23) im Raumladungsfeld nicht erfüllt.

Kontakt zweier Festkörper

Beim Kontakt zweier Festkörper ohne Raumladungen gleichen sich nach einem Grundgesetz der Statistischen Physik ihre Chemischen Potentiale μ_{CI} und μ_{CII} aus

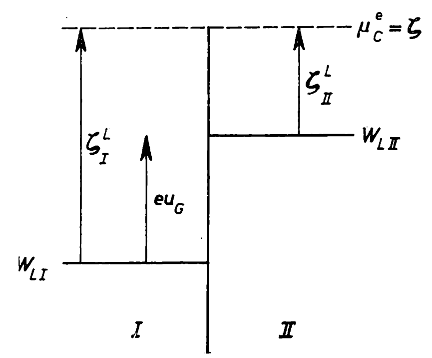


Bild 5.3.2. Elektrochemisches Potential und GALVANI-Spannung beim Kontakt zweier Metalle

(vgl. [3] 3.3.). Raumladungen erzeugen ein zusätzliches elektrostatisches Potential $-e\Phi_D$. Wird es zum Chemischen Potential μ_C addiert, so ergibt sich das **elektrochemische Potential**

$$\mu_C{}^e = \mu_C - e\Phi_D. \tag{6}$$

Der Parameter ζ in (3a) bis (3d) ist mit dem elektrochemischen Potential identisch. Bezeichnet ζ^L das nach (5.1./32) auf die untere Kante des Leitungsbandes bezogene FERMI-Potential, so gilt unter Berücksichtigung der Bandverschiebung

$$\zeta = \mu_C{}^e = W_L + \zeta^L = W_L - e\Phi_D + \zeta^L. \tag{7}$$

Zwei Festkörper, an deren Begrenzung sich ein Raumladungsfeld bildet, besitzen

im Gleichgewicht für sämtliche Teilchen dasselbe elektrochemische Potential

$$\boxed{\mu^e_{\mathrm{CI}} = \mu^e_{\mathrm{CII}}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{W_{\mathrm{LI}} + \zeta^{\mathrm{L}}_{\mathrm{I}} = W_{\mathrm{LII}} + \zeta^{\mathrm{L}}_{\mathrm{II}}}. \tag{8}$$

Die Differenz der FERMI-Potentiale $\zeta^{\mathrm{L}}_{\mathrm{I}}$ und $\zeta^{\mathrm{L}}_{\mathrm{II}}$ beim Kontakt zweier Festkörper stimmt daher, abgesehen vom Vorzeichen, mit dem Abstand der Leitungsbandkanten W_{L} überein:

$$\zeta_{\mathrm{I}}^{\mathrm{L}} - \zeta^{\mathrm{L}}_{\mathrm{II}} = W_{\mathrm{LII}} - W_{\mathrm{LI}} = eu_{\mathrm{G}} \tag{8a}$$

(vgl. Bild 5.3.2.). u_{G} heißt **Galvani-Spannung**. Sie ist der direkten Messung nicht zugänglich. Der Nachweis der GALVANI-Spannung erfolgt mit Hilfe unterschiedlicher Temperaturen nach 4.3.4.

Das **Metall** als idealer Leiter besitzt in seinem Leitungsband einen praktisch unerschöpflichen Vorrat an Elektronen. Im Innern des idealen Leiters sind makroskopisch keine Ladungs- und Potentialunterschiede möglich. Raumladungen treten daher beim Metall nur an der Oberfläche auf. ζ^{L} ist für das gesamte Metall vom Inneren bis zur Oberfläche konstant. Die Raumladungen bewirken, daß der Übergang zwischen zwei Metallen durch einen Sprung des elektrostatischen Potentials von der Größe $eu_{\mathrm{V}} = W_{\mathrm{AI}} - W_{\mathrm{AII}}$ gekennzeichnet ist (vgl. Bild 5.3.3).

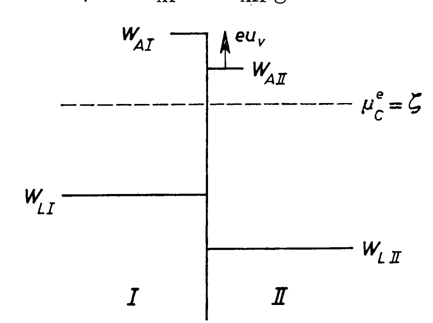


Bild 5.3.3. Austrittsarbeiten und VOLTA-Spannung beim Kontakt zweier Metalle

Dagegen liegt bei **Halbleitern** nur ein begrenzter Vorrat an Ladungsträgern vor. Die Raumladungen an der Oberfläche können nicht vollständig ausgeglichen werden und pflanzen sich mit dem zugehörigen Potential in das Innere fort. Die Tiefe dieser Ausdehnung der Störung hängt von der DEBYE-Länge des Materials ab (vgl. 5.2.2.).

Metall-Halbleiter- und Halbleiter-Halbleiter-Kontakte sind daher durch eine Randschicht in den Halbleitern gekennzeichnet, in denen ein Diffusionspotential auftritt.

Das Diffusionspotential Φ_{D} verändert nach (3) die Konzentration der Ladungsträger, verbiegt die Bänder und verändert $\zeta^{\mathrm{L}} = \zeta^{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$.

Beispiel 5.3.1. Kontakt n-Halbleiter-Metall

Befinden sich in einer Randschicht an der Kontaktstelle zwischen einem Metall und einem Halbleiter Donatoren, von denen stets einige positiv geladen sind, so ist die Randschicht im Halbleiter nach (1) durch ein negatives Potential $\Phi_{\mathrm{D}} < 0$ gekennzeichnet (vgl. Bild 5.3.4). Positive

Raumladungen und Donatoren an einer Kontaktstelle führen daher nach (2) zu einer Verbiegung der Energiebänder nach oben und nach (3) zur Elektronenverarmung bei gleichzeitiger Anreicherung mit Defektelektronen.

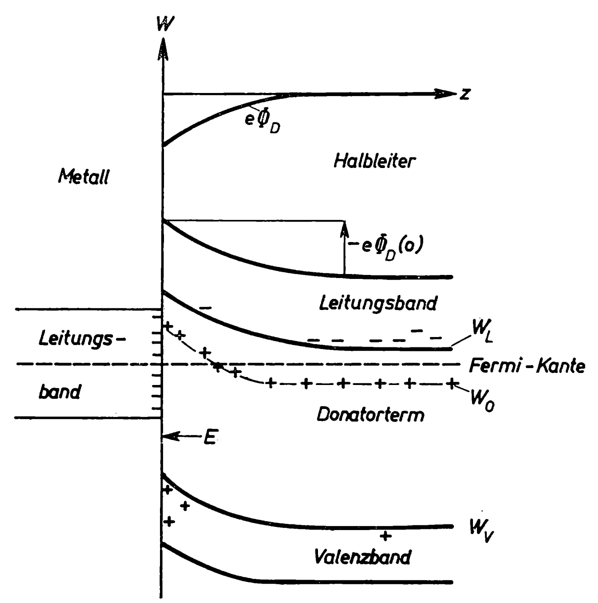


Bild 5.3.4. Diffusionspotential, Verbiegung der Energieniveaus und Ladungsverteilung beim Kontakt Metall-n-Halbleiter

Beispiel 5.3.2. Kontakt p-Halbleiter-Metall

Negative Raumladungen und Akzeptoren in der Randschicht des Halbleiters bewirken beim Kontakt p-Halbleiter-Metall eine Verbiegung der Energiebänder nach unten, die Anreicherung mit Elektronen und die Verarmung an Defektelektronen (vgl. Bild 5.3.5).

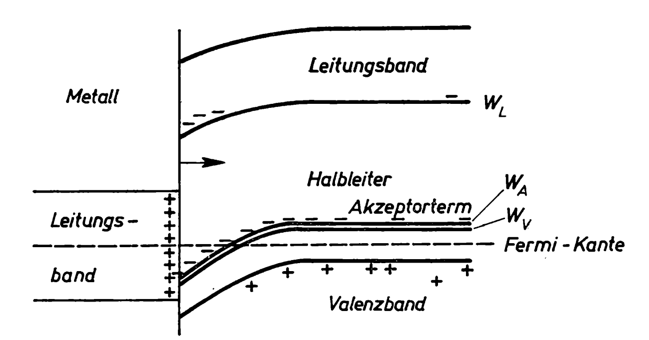


Bild 5.3.5. Energiebänder und Ladungen beim Kontakt Metall-p-Halbleiter

Beispiel 5.3.3. Größe der Bandverschiebung, des elektrischen Feldes und der Elektronenanreicherung bzw. -verarmung

Für einen n-Halbleiter mit der Elektronenkonzentration $n = 10^{19}\,\mathrm{m}^{-3}$ betrage bei Zimmertemperatur die DEBYE-Länge $L_\mathrm{D} = 1{,}3\,\mu\mathrm{m}$. Das Diffusionspotential an den Kontaktstellen habe die Größe $\Phi_\mathrm{D} = -0{,}33\,\mathrm{V}$ (vgl. 5.3.2.). Rechnet man zur Abschätzung mit einem linearen Anstieg des Potentials, so ergibt sich die elektrische Feldstärke

$$E = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}z} = -\frac{0{,}33}{1{,}3 \cdot 10^{-6}}\,\mathrm{V\,m^{-1}} = -2{,}5 \cdot 10^5\,\mathrm{V\,m^{-1}}.$$

Das negative Vorzeichen kennzeichnet die Orientierung entgegen der z-Achse, aus dem n-Halbleiter heraus.
Als Bandverschiebung nach oben folgt für die Kontaktstelle

$$\Delta W = \mathrm{e}\Phi_\mathrm{D}(0) = 0{,}33\,\mathrm{eV}.$$

Sie ist mit einer Verringerung der Elektronenkonzentration um den Faktor

$$\mathrm{e}^{\frac{e\Phi_\mathrm{D}}{kT}} = \mathrm{e}^{-\frac{1{,}60\cdot 10^{-19}\cdot 0{,}33}{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300}} = 2{,}9 \cdot 10^{-6},$$

d. h. auf

$$n(0) = 10^{19} \cdot 2{,}9 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m^{-3}} = 2{,}9 \cdot 10^{13}\,\mathrm{m^{-3}}$$

verbunden.

Oberflächeneffekte an Halbleitern

Elektrische Ladungen an der Oberfläche eines Halbleiters gegen Vakuum oder ein anderes isolierendes Medium führen ebenso wie beim Kontakt zwischen leitenden Medien zur Verbiegung der Energiebänder.
Ist das angrenzende Medium ladungsfrei und der Halbleiter elektrisch neutral, so verlaufen die elektrischen Feldlinien des von den Raumladungen an der Oberfläche

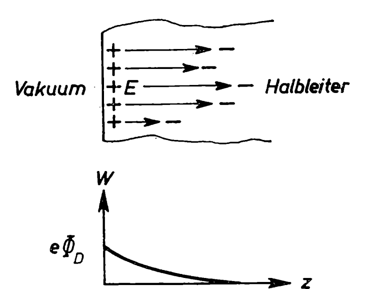


Bild 5.3.6. Potential und Feld in einem Eigenhalbleiter mit Donatoren an der Oberfläche gegen Vakuum

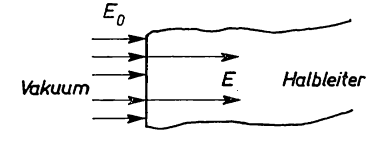
erzeugten Feldes im Halbleiter von den Orten positiver zu den Orten negativer Ladung (vgl. Bild 5.3.6). Bei positiven Ladungen bzw. einem Überschuß an Donatoren auf der Kristalloberfläche hat das elektrische Feld die Richtung der z-Achse, ins Kristallinnere weisend. Da $\boldsymbol{E}$ dem Gradienten des Diffusionspotentials entgegengerichtet ist, fällt Φ_D daher mit wachsenden Werten z ab. Für $z \to \infty$ geht Φ_D gegen Null. An der Kristalloberfläche gegen einen Isolator ist Φ_D daher im Falle positiver Oberflächenladungen, d. h. für Donatorzustände, positiv und das Energieband damit

nach unten verschoben. Dagegen führen Akzeptoren an der Oberfläche gegen Vakuum zur Bandverschiebung nach oben.
Ein elektrisches Feld, das im isolierenden Medium senkrecht auf die Oberfläche des Halbleiters gerichtet ist, hat bezüglich der Energiebänder dieselbe Wirkung wie elektrische Ladungen auf der Oberfläche.

Beispiel 5.3.4. Verbiegung der Energiebänder durch ein aufgeprägtes Feld

An reinem Silizium liege senkrecht zur Oberfläche ein konstantes elektrisches Feld der Stärke $E_0 = 250 \text{ V m}^{-1}$ (vgl. Bild 5.3.7). Nach der POISSON-Gleichung (4) mit der Ladungsdichte nach (5) folgt

$$\frac{d^2\Phi_D}{dz^2} = -\frac{e}{\varepsilon} n_E \left(e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - e^{\frac{e\Phi_D}{kT}} \right). \tag{9}$$



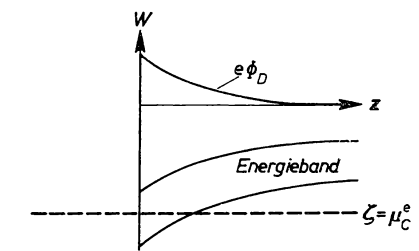


Bild 5.3.7. Verbiegung der Energiebänder an der Oberfläche gegen Vakuum durch ein äußeres elektrisches Feld

Unter der Voraussetzung

$$|e\Phi_D| \ll kT \tag{10}$$

kann hierfür

$$\frac{d^2\Phi_D}{dz^2} = \frac{2e^2 n_E}{\varepsilon kT} \Phi_D \tag{11}$$

geschrieben werden. Durch Einsetzen der DEBYE-Länge nach (5.2.2./7a) ergibt sich

$$\frac{d^2\Phi_D}{dz^2} = \frac{\Phi_D}{L_D^2} \tag{12}$$

mit der Lösung

$$\Phi_D = C_1 e^{-\frac{z}{L_D}}, \tag{13}$$

da Φ_D im Kristall nicht über alle Grenzen wachsen kann.

Die beiden Normalkomponenten der elektrischen Verschiebung sind gleich:

$$\varepsilon_0 E_0 = \varepsilon E. \tag{14}$$

Darin bedeutet E das elektrische Feld im Halbleiter. Es hat an der Oberfläche des Kristalls die Größe

$$(E)_{z=0} = \frac{\varepsilon_0 E_0}{\varepsilon} = -\left(\frac{\mathrm{d}\Phi_\mathrm{D}}{\mathrm{d}z}\right)_{z=0} = \frac{C_1}{L_\mathrm{D}}. \tag{15}$$

Aufgelöst nach C_1 folgt mit den vorgegebenen Daten (vgl. 5.2.2.)

$$C_1 = \frac{\varepsilon_0 E_0}{\varepsilon} L_\mathrm{D} = \frac{250}{11{,}8}\, 40{,}3 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{V} = 0{,}85\ \mathrm{mV}.$$

Als Lösung der Poissonschen Gleichung ergibt sich das Potential

$$\Phi_\mathrm{D} = \frac{\varepsilon_0 E_0}{\varepsilon} L_\mathrm{D}\, \mathrm{e}^{-\frac{z}{L_\mathrm{D}}}. \tag{16}$$

Es nimmt seinen größten Wert an der Kristalloberfläche an:

$$\Phi_\mathrm{D}(0) = C_1 = 0{,}85\ \mathrm{mV}.$$

Die Bandverbiegung an der Oberfläche beträgt

$$\Delta W_\mathrm{L} = -\frac{e\varepsilon_0 L_\mathrm{D} E}{\varepsilon}, \tag{17}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$\Delta W_\mathrm{L} = -0{,}85 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{eV}.$$

Das negative Vorzeichen kennzeichnet die Bandverbiegung nach unten.

P Probleme

5.3.1. Oberflächendonatoren in einem Eigenhalbleiter

Die Oberfläche eigenleitenden Siliziums sei mit Donatoren dotiert. Im thermischen Gleichgewicht betrage die Anzahl der positiv geladenen Donatoren bei Zimmertemperatur $N = 4 \cdot 10^{16}\ \mathrm{m}^{-2}$. Der Kristall grenze an Vakuum, das feldfrei sei.
Untersuchen Sie die Verbiegung der Energiebänder infolge der Oberflächenladungen und bestimmen Sie die Änderung der Austrittsarbeit (vgl. Bild 5.3.8).

Lösung:

Die positiven Ladungen in der Randschicht des Halbleiters sind Ausgangspunkt elektrischer Feldlinien (vgl. [4] 1.4./15). Sie enden in den negativen Ladungen des Kristalls, die durch die positive Aufladung der Donatoren gebildet werden.
An der Übergangsstelle zwischen Halbleiter und Vakuum tritt in den Normalkomponenten der elektrischen Verschiebungsdichte $\boldsymbol{D}$ ein Sprung von der Größe der Oberflächenladungsdichte

auf. Daraus folgt für die elektrische Feldstärke an der Oberfläche

$$E = (E)_{z=0} = \left(\frac{D}{\varepsilon}\right)_{z=0} = \frac{Ne}{\varepsilon}. \tag{1}$$

Damit ist der Randwert für $z = 0$ bestimmt.
Wir setzen die vorgegebenen Größen und für ε den Wert nach Tab. 5.1.1 ein:

$$E = (E)_{z=0} = \frac{4 \cdot 10^{16} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{11{,}8 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12}} \text{ V m}^{-1} = 6{,}13 \cdot 10^{7} \text{ V m}^{-1}.$$

Dieser Wert ist so groß, daß eine Erfüllung der Voraussetzung (5.3./10) nicht erwartet werden kann. Als POISSONsche Gleichung wird daher nicht die vereinfachte Form nach (5.3./11) angesetzt, sondern die kompliziertere Gleichung (5.3./9) verwendet.

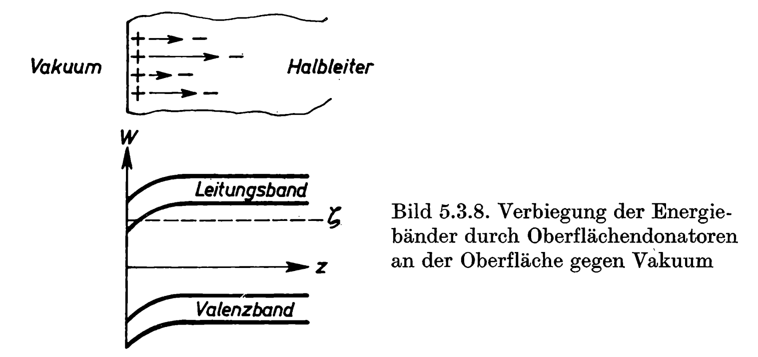


Bild 5.3.8. Verbiegung der Energiebänder durch Oberflächendonatoren an der Oberfläche gegen Vakuum

Zwischen ihrer Lösung $\Phi_D = \Phi_D(z)$ und dem elektrischen Feld des Kristalls besteht nach (5.3./1) die Beziehung

$$E(z) = -\frac{d\Phi_D}{dz}. \tag{2}$$

Wir nähern das Potential, indem wir für eine Randschicht

$$0 \leqq z \leqq z_0 = \frac{\Phi_0}{E} \tag{3a}$$

des Kristalls den linearen Ansatz E

$$\Phi_D(z) = \Phi_0 - Ez \tag{3}$$

machen, in der Randschicht also mit einem konstanten elektrischen Feld E rechnen. Für $z \geqq z_0$ sei das Potential konstant, $E(z)$ also gleich Null.
Die Gleichgewichtskonzentrationen sind auf Grund der Bandverschiebung

$$n(z) = n_E \, e^{\frac{e\Phi_D(z)}{kT}}, \quad p(z) = n_E \, e^{-\frac{e\Phi_D(z)}{kT}}. \tag{4}$$

Nach der Neutralitätsbedingung muß

$$N = \int_0^\infty [n(z) - p(z)] \, dz \tag{5}$$

sein. Wir setzen (4) zusammen mit (3) in (5) ein und berücksichtigen, daß die Feldlinien bei z_0 enden. Damit folgt

$$N = 2n_\mathrm{E} \int\limits_0^{\Phi_0/E} \sinh \frac{e\Phi_\mathrm{D}(z)}{kT}\, \mathrm{d}z = 2n_\mathrm{E} \int\limits_0^{\Phi_0/E} \sinh \frac{e(\Phi_0 - Ez)}{kT}\, \mathrm{d}z. \tag{6}$$

Die Auswertung des Integrals kann elementar erfolgen und ergibt

$$N = \frac{2n_\mathrm{E}kT}{eE} \left(\cosh \frac{e\Phi_0}{kT} - 1\right). \tag{7}$$

In dieser Gleichung ist nur Φ_0 unbestimmt, das somit berechnet werden kann. Unter der Voraussetzung

$$\frac{e\Phi_0}{kT} \gg 1 \tag{8}$$

können wir in (7) die Exponentialfunktion einführen und den Summanden -1 vernachlässigen Durch Auflösen nach Φ_0 erhalten wir mittels (1)

$$\Phi_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{e^2N^2}{\varepsilon kTn_\mathrm{E}}. \tag{9}$$

Mit den vorgegebenen Werten und nach Beispiel 5.1.2 folgt

$$\Phi_0 = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \ln \frac{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2\,(4 \cdot 10^{16})^2}{11{,}8 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 5{,}2 \cdot 10^{15}}\ \mathrm{V} = 0{,}611\ \mathrm{V}.$$

Die Energieflächen werden an der Kristalloberfläche um

$$\Delta W = -e\Phi_0 = -0{,}611\ \mathrm{eV},$$

d. h. um knapp zwei Drittel Elektronenvolt, nach unten verschoben. Um diese Größe verringert sich die Elektronenaustrittsarbeit.
Für die Breite der Randschicht, innerhalb der eine lineare Veränderung erfolgt, ergibt sich nach (3a)

$$\Delta z = z_0 = \frac{\Phi_0}{E} = \frac{0{,}611}{6{,}13 \cdot 10^7}\ \mathrm{m} = 1{,}0 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m}.$$

5.3.2. Bandverbiegung an der Oberfläche eines n-Halbleiters

Die Oberfläche eines an Vakuum grenzenden n-Halbleiters enthalte Donatoren in der Dichte $N = 10^{16}\ \mathrm{m}^{-2}$. Sie seien alle ionisiert. Bestimmen Sie die Bandverbiegung an der Oberfläche des Kristalls bei Zimmertemperatur. Die Konzentration der Elektronen im Leitungsband betrage $n = 10^{19}\ \mathrm{m}^{-3}$. Der Kristall habe die relative Dielektrizitätszahl $\varepsilon_\mathrm{r} = 8$. Die Eigenleitung sei zu vernachlässigen.

Lösung:

Nach der Poissonschen Gleichung (5.3./4) schreiben wir

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi_\mathrm{D}}{\mathrm{d}z^2} = -\frac{\varrho(z)}{\varepsilon} \tag{1}$$

mit der Ladungsdichte nach (5.3./5)

$$\varrho(z) = e[p_D(z) + p(z) - n(z)]. \tag{2}$$

Die Konzentration der Defektelektronen im Donatorterm setzen wir genähert gleich der Konzentration N_D der Donatoren. Nach (5.3./3) sind die Konzentrationen der Elektronen und Defektelektronen durch

$$n(z) = n\,\mathrm{e}^{\frac{e\Phi_D}{kT}}, \quad p(z) = p\,\mathrm{e}^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} \tag{3}$$

gegeben mit

$$n - p = p_D \approx N_D \tag{4}$$

nach der Neutralitätsbedingung. Wir berücksichtigen

$$\frac{n}{n_E} = \frac{n_E}{p} \tag{5}$$

nach (5.1./31) und setzen (4) in (3), (3) in (2) ein. Damit folgt

$$\varrho(z) = en_E\left[\frac{n}{n_E}\left(1 - \mathrm{e}^{\frac{e\Phi_D}{kT}}\right) + \frac{n_E}{n}\left(\mathrm{e}^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1\right)\right]. \tag{6}$$

Wir substituieren

$$\varphi(z) = \frac{e\Phi_D(z)}{kT} \tag{7}$$

und setzen (6) in die POISSONsche Gleichung (1) ein. Es folgt

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}z^2} = -\frac{e^2 n_E}{\varepsilon kT}\left[\frac{n}{n_E}(1 - \mathrm{e}^{\varphi}) + \frac{n_E}{n}(\mathrm{e}^{-\varphi} - 1)\right]. \tag{8}$$

Für (8) kann man als erstes Integral

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\right)^2 = -\frac{2e^2 n_E}{\varepsilon kT}\left[\frac{n}{n_E}(\varphi - \mathrm{e}^{\varphi}) - \frac{n_E}{n}(\mathrm{e}^{-\varphi} - \varphi)\right] + C \tag{9}$$

schreiben, wie sich durch Differentiation nachweisen läßt. Das Potential und die elektrische Feldstärke verschwinden für $z \to \infty$. Damit verschwinden auch φ und $\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}$. Die Konstante C wird gleich

$$C = -\frac{2e^2 n_E}{\varepsilon kT}\left(\frac{n}{n_E} + \frac{n_E}{n}\right). \tag{10}$$

Somit folgt nach (9)

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\right)^2 = \frac{2e^2 n_E}{\varepsilon kT}\left[\frac{n}{n_E}(\mathrm{e}^{\varphi} - 1) + \frac{n_E}{n}(\mathrm{e}^{-\varphi} + 1) + \varphi\left(\frac{n_E}{n} - \frac{n}{n_E}\right)\right]. \tag{11}$$

Aus (11) wird die Wurzel gezogen, und die Substitution (7) wird wieder rückgängig gemacht. Es ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}\Phi_D}{\mathrm{d}z} = -\sqrt{\frac{2n_E kT}{\varepsilon}}\sqrt{\frac{n}{n_E}\left(\mathrm{e}^{\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1\right) + \frac{n_E}{n}\left(\mathrm{e}^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1\right) + \frac{e\Phi_D}{kT}\left(\frac{n_E}{n} - \frac{n}{n_E}\right)}. \tag{12}$$

Die Vorzeichenfestsetzung gewährleistet, daß Φ_D mit zunehmender Eindringtiefe z abnimmt. Als Randbedingung erhalten wir

$$(D)_{z=0} = \varepsilon(E)_{z=0} = -\varepsilon \left(\frac{d\Phi_D}{dz}\right)_{z=0} = Ne. \tag{13}$$

Einsetzen von (12) in (13) liefert

$$Ne = \sqrt{2\varepsilon n_E kT} \sqrt{\frac{n}{n_E}\left(e^{\frac{e\Phi_0}{kT}} - 1\right) + \frac{n_E}{n}\left(e^{-\frac{e\Phi_0}{kT}} - 1\right) + \frac{e\Phi_0}{kT}\left(\frac{n_E}{n} - \frac{n}{n_E}\right)}. \tag{14}$$

Darin ist $\Phi_0 = \Phi_D(0)$ das Potential an der Kristalloberfläche, nach dem (14) aufgelöst werden kann. Mit Φ_0 ist auch die Bandverschiebung an der Kristalloberfläche bekannt.
Da im vorgegebenen Fall Eigenleitung gegen Fremdleitung vernachlässigt werden kann, rechnen wir mit $n \gg n_E$. Ferner können wir wegen der hohen Störstellenkonzentration an der Kristalloberfläche

$$\frac{e\Phi_0}{kT} \gg 1 \tag{15}$$

annehmen. Unter diesen Voraussetzungen schreiben wir an Stelle von (14)

$$Ne = \sqrt{2\varepsilon nkT}\, e^{\frac{e\Phi_0}{2kT}} \tag{16}$$

und erhalten durch Auflösen nach $e\Phi_0$

$$e\Phi_0 = 2kT \ln \frac{Ne}{\sqrt{2\varepsilon nkT}}. \tag{17}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt als Bandverschiebung an der Oberfläche

$$\Delta W = -e\Phi_0 = -\frac{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \ln \frac{10^{16} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{\sqrt{2 \cdot 8 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{19} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}}\ \text{eV}$$
$$= -0{,}336\ \text{eV}.$$

Mit diesem Wert ist (15) erfüllt.

5.3.3. Oberflächenleitfähigkeit

Bei großer Dichte der Oberflächenladungen liefern diese einen meßbaren Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit des Kristalls. Man definiert als **spezifische Oberflächenleitfähigkeit**

$$\gamma = e(b_n\,\Delta n + b_p\,\Delta p), \tag{1}$$

wobei

$$\Delta n = \int_0^\infty [n(z) - n]\,dz, \quad \Delta p = \int_0^\infty [p(z) - p]\,dz \tag{2}$$

die Überschußkonzentrationen in der Randschicht kennzeichnen. Δn und Δp haben die Maßeinheit m^{-2}.
Berechnen Sie die Oberflächenleitfähigkeit in einem p-Halbleiter mit der Störstellendichte $N_A = 10^{21}\ m^{-3}$, wenn durch Adsorption von Akzeptoren die Energiebänder an der Oberfläche um 0,35 eV nach oben verschoben sind. Ferner sei $b_p = 0{,}80\ m^2\,V^{-1}\,s^{-1}$, $\varepsilon_r = 8{,}0$, $T = 300$ K.

Die Beiträge der Elektronen im Leitungsband seien zu vernachlässigen. Sämtliche Akzeptoren können als ionisiert angenommen werden.

Lösung:

Die Akzeptoren sind negativ geladen. Daher ist die Ladungsdichte in der Oberflächenschicht $-Ne$. Das Diffusionspotential wird negativ: $\Phi_D < 0$. Die Bänder verschieben sich nach oben:

$$\Delta W = -e\Phi_D > 0. \tag{3}$$

Es liegt nur bei den Defektelektronen eine Überschußkonzentration vor. Für diese können wir nach (5.3./3) schreiben:

$$\Delta p = \int_0^\infty [p(z) - p] \, dz = p \int_0^\infty \left(e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1 \right) dz. \tag{4}$$

Nach der Neutralitätsbedingung erhalten wir genähert

$$N_A = p. \tag{5}$$

Wir setzen (4) in (1) ein und beachten die Randbedingungen

$$\Phi_D(0) = \Phi_0, \quad \Phi_D(z) \to 0 \quad \text{für} \quad z \to \infty. \tag{6}$$

Damit folgt für die Oberflächenleitfähigkeit

$$\gamma = eb_p N_A \int_0^\infty \left(e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1 \right) dz = -eb_p N_A \int_0^{\Phi_0} \frac{e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1}{\frac{d\Phi_D}{dz}} \, d\Phi_D. \tag{7}$$

Die Poissonsche Gleichung (5.3./4) nimmt die Form

$$\frac{d^2\Phi_2}{dz^2} = \frac{eN_A}{\varepsilon} \left(e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1 \right) \tag{8}$$

an. Als erstes Integral dieser Differentialgleichung folgt

$$\left(\frac{d\Phi_D}{dz} \right)^2 = \frac{2eN_A}{\varepsilon} \int \left(e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1 \right) \frac{d\Phi_D}{dz} \, dz. \tag{9}$$

Wie man sieht, kann die Integration über Φ_D erstreckt werden. Als unbestimmtes Integral ergibt sich

$$\left(\frac{d\Phi_D}{dz} \right)^2 = \frac{2eN_A}{\varepsilon} \left(\frac{kT}{e} \, e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - \Phi_D + C \right). \tag{10}$$

Die Forderungen

$$\Phi_D \to 0, \quad \frac{d\Phi_D}{dz} \to 0 \quad \text{für} \quad z \to \infty \tag{11}$$

führen auf

$$C = -\frac{kT}{e} \tag{12}$$

und damit auf

$$\frac{d\Phi_D}{dz} = -\sqrt{\frac{2N_A kT}{\varepsilon}\left(e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - \frac{e\Phi_D}{kT} - 1\right)}. \tag{13}$$

Wir setzen (13) in (7) ein und erhalten

$$\gamma = -eb_p N_A \int\limits_{\Phi_0}^{0} \frac{\left(e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1\right) d\Phi_D}{\sqrt{\frac{2N_A kT}{\varepsilon}\left(e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - \frac{e\Phi_D}{kT} - 1\right)}}. \tag{14}$$

Mit den vorgegebenen Werten ergibt sich an der Kristalloberfläche

$$-\frac{e\Phi_0}{kT} = \frac{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 0{,}35}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \approx 13 \gg 1.$$

Die maßgeblichen Beiträge für das Integral (14) stammen aus dem Bereich der Kristalloberfläche, wo wir allgemein mit

$$-\frac{e\Phi_D}{kT} \gg 1 \tag{15}$$

rechnen können. Damit folgt

$$\gamma = -eb_p N_A \sqrt{\frac{\varepsilon}{2N_A kT}} \int\limits_{\Phi_0}^{0} \frac{e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}} - 1}{e^{-\frac{e\Phi_D}{kT}}} d\Phi_D \tag{16}$$

und durch Auswerten des Integrals

$$\gamma = \sqrt{2}\, L_p e b_p N_A e^{-\frac{e\Phi_0}{2kT}} \tag{17}$$

mit der DEBYE-Länge

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{e^2 N_A}}. \tag{18}$$

Mit den vorgegebenen Größen folgt nach (18)

$$L_D = \sqrt{\frac{8{,}0 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{21}}}\ \text{m} = 0{,}107\ \mu\text{m}$$

und damit nach (17) für die gesuchte Oberflächenleitfähigkeit

$$\gamma = 1{,}41 \cdot 1{,}07 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 0{,}80 \cdot 10^{21} \cdot \exp\left(\frac{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 0{,}35}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) \Omega^{-1} = 0{,}017\ \Omega^{-1}.$$

5.3.4. Metall-Halbleiter-Kontakt nach der Diffusionstheorie

Ein Metall wird mit einem n-Halbleiter zum Kontakt gebracht und die Kontaktstelle an eine elektrische Spannung gelegt (vgl. Bild 5.3.9a). In der Randschicht des n-Halbleiters falle das elektrische Potential von der Kontaktstelle in Richtung des Halbleiters um $\Delta\Phi = u$ ab. Untersuchen Sie den elektrischen Widerstand des Kontaktes aus Metall und n-Halbleiter. Dabei ist vorauszusetzen, daß der Potentialabfall im Metall und im Halbleiter gegen den Potentialabfall in der Raumladungsschicht vernachlässigt werden kann. Die Dicke d der Randschicht an der Kontaktstelle sei groß gegen die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen nach 3.3.1.:

$$d \gg \lambda. \tag{1}$$

Bestimmen Sie auf Grund der entwickelten Theorie die maximale Stromdichte (den Sperrstrom), wenn die Spannung vom n-Halbleiter zum Metall gerichtet wird.

Daten nach Beispiel 5.3.3: $n = 10^{19}\,\text{m}^{-3}$, $n(0) = 2{,}9 \cdot 10^{13}\,\text{m}^{-3}$, $L_\text{D} = 1{,}3\,\mu\text{m}$, $E = -2{,}5 \cdot 10^5\,\text{Vm}^{-1}$, $b_\text{n} = 0{,}29\,\text{m}^2\,\text{V}^{-1}\,\text{s}^{-1}$.

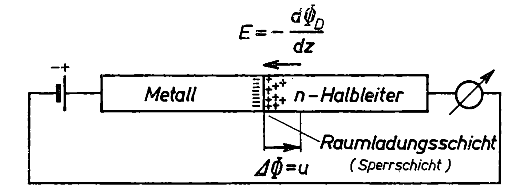


Bild 5.3.9. a) Kontakt Metall—n-Halbleiter mit dem Spannungsabfall u in der Raumladungsschicht

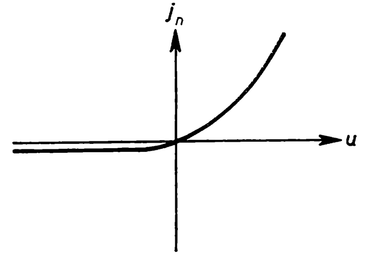


Bild 5.3.9. b) Strom-Spannungs-Kennlinie beim Kontakt Metall—n-Halbleiter. Der Spannungsabfall im Metall und im n-Halbleiter außerhalb der Raumladungsschicht sei zu vernachlässigen.

Lösung:

Die Elektronen können wegen (1) die Randschicht nicht frei durchfliegen. Infolge der inhomogenen Elektronendichte $n = n(r)$ bildet sich ein Diffusionsstrom aus, der sich auf den durch das angelegte elektrische Feld $\boldsymbol{E}$ verursachten Driftstrom überlagert. Nach (5.2./12) erhalten wir für die Dichte des von den Elektronen verursachten elektrischen Stromes

$$\boldsymbol{j}_\text{n} = \boldsymbol{j}_\text{nDiff} + \boldsymbol{j}_\text{nDrift} = e(D_\text{n}\,\text{grad}\,n + n b_\text{n} \boldsymbol{E}). \tag{2}$$

Der Strom fließt senkrecht zur Kontaktfläche. Bei ebenen Kontaktflächen können wir $n = n(z)$

ansetzen. Das elektrische Feld $\boldsymbol{E}$ läßt sich als Gradient eines Potentials

$$\Phi(z) = \Phi_D(z) + u(z) \tag{3}$$

darstellen mit

$$u(0) = u. \tag{3a}$$

Im Unendlichen sei Φ gleich Null. Es gilt also

$$E = -\frac{\mathrm{d}\Phi\,(z)}{\mathrm{d}z}. \tag{4}$$

Wird die Einstein-Beziehung nach (5.2./8a) berücksichtigt, so folgt aus (2) als Differentialgleichung der Elektronenkonzentration

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} - \frac{e}{kT}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}z}\,n - \frac{j_n}{b_n kT} = 0. \tag{5}$$

Die Koeffizienten dieser linearen Differentialgleichung erster Ordnung sind Funktion der Ortskoordinate z.
Als allgemeine Lösung folgt, wie man sich durch Differenzieren überzeugt,

$$n(z) = \mathrm{e}^{\frac{e\Phi(z)}{kT}}\left[C + \frac{j_n}{b_n kT}\int\limits_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{e\Phi(z)}{kT}}\,\mathrm{d}z\right]. \tag{6}$$

Für $z = 0$, die Kontaktstelle, ergibt sich aus (6)

$$n(0) = C\mathrm{e}^{\frac{e\Phi(0)}{kT}}. \tag{7}$$

Damit ist die Integrationskonstante C festgelegt.
Im Halbleiterinnern, für $z \to \infty$, muß $n(z)$ in den Gleichgewichtswert n übergehen. Das bedeutet nach (6) und (7)

$$n = n(0)\,\mathrm{e}^{-\frac{e\Phi(0)}{kT}} + \frac{j_n}{b_n kT}\int\limits_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{e\Phi(z)}{kT}}\,\mathrm{d}z \tag{8}$$

bzw. wenn nach j_n aufgelöst wird,

$$j_n = b_n kT\,\frac{n - n(0)\,\mathrm{e}^{-\frac{e\Phi(0)}{kT}}}{\int\limits_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{e\Phi(z)}{kT}}\,\mathrm{d}z}. \tag{9}$$

Durch das angelegte Feld werde die Elektronenverteilung nach (5.3./3) nicht gestört. Es gilt also unverändert

$$\frac{n}{n(0)} = \mathrm{e}^{-\frac{e\Phi_D(0)}{kT}}. \tag{10}$$

Ersetzt man in (9) n gemäß (10) und berücksichtigt die Beziehung (3), so folgt für $z = 0$

$$j_\mathrm{n} = b_\mathrm{n} kTn(0) \frac{\mathrm{e}^{\frac{eu}{kT}} - 1}{\int\limits_0^\infty \mathrm{e}^{\frac{e}{kT}[\Phi(0) - \Phi(z)]} \, \mathrm{d}z}. \tag{11}$$

Die Funktion $\Phi(z)$ ist nur am Rande und im Halbleiterinneren, d. h. für $z = 0$ und für $z \to \infty$, bekannt. Das Integral im Nenner der Gleichung (11) kann daher nur abgeschätzt werden.
Am Rande verschwindet der Exponent im Nenner der Gleichung (1). Im Halbleiterinnern verschwindet das Potential $\Phi(z)$. Das nach oben verbogene Leitungsband werde durch das aufgeprägte Feld nur so wenig verändert, daß $\Phi(0)$ sein Vorzeichen beibehält. In diesem Falle wird das Integral in (11) maßgeblich durch das Verhalten der Funktion $\Phi(z)$ in der Umgebung der Kontaktstelle $z = 0$ bestimmt. Zur genäherten Berechnung des Integrals kann $\Phi(z)$ daher in die Reihe

$$\Phi(z) = \Phi(0) + z \left(\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}z}\right)_0 + \cdots = \Phi(0) - Ez + \cdots \tag{12}$$

entwickelt werden. E gibt die elektrische Feldstärke an der Kontaktstelle an. Das elektrische Feld ist der z-Achse entgegen gerichtet (vgl. Bild 5.3.9a). Bild 5.3.4 zeigt die Potentialverhältnisse.
Nach (12) ergibt sich mit $E < 0$

$$\int\limits_0^\infty \mathrm{e}^{\frac{e}{kT}[\Phi(0) - \Phi(z)]} \, \mathrm{d}z = \int\limits_0^\infty \mathrm{e}^{\frac{eEz}{kT}} \, \mathrm{d}z = -\frac{kT}{eE}. \tag{13}$$

Wir setzen (13) in (11) ein und erhalten

$$j_\mathrm{n} = -eEn(0) \, b_\mathrm{n} \left(\mathrm{e}^{\frac{eu}{kT}} - 1\right). \tag{14}$$

Die in Richtung der z-Achse, vom Metall zum Halbleiter, gerichtete äußere Spannung u führt zu einem mit großen Werten u exponentiell ansteigenden Strom. Dagegen liefert eine äußere Spannung in der Gegenrichtung, d. h. $u < 0$, maximal nur den Sperrstrom mit der Stromdichte

$$(j_\mathrm{n})_\mathrm{Sperr} = eEn(0) \, b_\mathrm{n} < 0. \tag{15}$$

E hängt nur wenig von u ab. Genähert gilt

$$E = -\left(\frac{\mathrm{d}\Phi_\mathrm{D}}{\mathrm{d}z}\right)_0. \tag{16}$$

Mit den Daten nach Beispiel 5.3.3. und der vorgegebenen Beweglichkeit folgt aus (15)

$$(j_\mathrm{n})_\mathrm{Sperr} = -1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 2{,}5 \cdot 10^5 \cdot 2{,}9 \cdot 10^{13} \cdot 0{,}290 \ \mathrm{Am}^{-2} = 0{,}34 \ \mathrm{Am}^{-2}.$$

Der Metall-n-Halbleiter-Kontakt wirkt als Gleichrichter. Elektrische Ströme von Metall zum n-Halbleiter werden durchgelassen, elektrische Ströme in der Gegenrichtung gesperrt. Die Richtung vom Metall zum n-Halbleiter heißt **Durchlaßrichtung**, die Gegenrichtung vom n-Halbleiter zum Metall **Sperrichtung**. Bild 5.3.96 zeigt die Kennlinie der Anordnung.

5.3.5. Metall-Halbleiter-Kontakt nach der Diodentheorie

Beim Kontakt eines Metalles mit n-Silizium oder n-Germanium ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen groß gegen die Dicke der Randschicht. Die Voraussetzung (5.3.4./1) ist daher nicht erfüllt. In der Randschicht kann sich kein Diffusionsstrom ausbilden, da sie von den Elektronen in der Regel frei durchflogen wird.
Beim Wechsel vom n-Halbleiter in das Metall ist eine Potentialschwelle zu überwinden. Die Verhältnisse entsprechen denen in einer Diode (vgl. 5.3.6.); daher wird die zugrunde liegende Theorie als Diodentheorie bezeichnet.
Leiten Sie danach die Strom-Spannungs-Kennlinie ab, und berechnen Sie den Sperrstrom für den Kontakt von n-Silizium mit einem idealen Leiter. Die Konzentration der Elektronen an der Kontaktstelle betrage wie in 5.3.4. $n(0) = 2{,}9 \cdot 10^{13}\ \mathrm{m}^{-3}$.

Lösung:

Die vom Halbleiter auf das Metall zuströmenden Elektronen müssen bei fehlender äußerer Spannung, wenn sie die Kontaktstelle erreichen sollen, das Diffusionspotential $-e\Phi_\mathrm{D} > 0$ überwinden. Durch die an die Randschicht angelegte Spannung in Richtung zum Halbleiter erniedrigt sich die Potentialschwelle auf

$$\Delta W = -e(\Phi_\mathrm{D} + u). \tag{1}$$

Die erforderliche Energie

$$W = W_\mathrm{L} - e(\Phi_\mathrm{D} + u) \tag{2}$$

wird nur von einem kleinen Teil der Elektronen aufgebracht. Die übrigen können den Kontakt zum Metall nicht passieren. Der auf Grund dessen sich ergebende Strom folgt nach den Gesetzen der Statistik. Das Problem der Überwindung von Potentialschwellen ist in [2] behandelt. Nach der von RICHARDSON abgeleiteten Formel (vgl. [3] (4.3.3./16)) erhält man für die Dichte des Stromes expandierender Elektronen

$$j = \frac{2\pi g e}{h^3}\, m_\mathrm{e} k^2 T^2 \mathrm{e}^{-\frac{W_\mathrm{A}-\zeta}{kT}}. \tag{3}$$

Darin bedeutet W_A die äußere, $\zeta = W_\mathrm{i}$ die innere Austrittsarbeit bzw. das FERMI-Niveau. W_A ist ebenso wie ζ auf Vakuum bezogen.
Beim Übergang der Elektronen vom Halbleiter zum Metall tritt an die Stelle der äußeren Austrittsarbeit W_A die erforderliche Energie nach (2):

$$W_\mathrm{A} \to W_\mathrm{L} - e(\Phi_\mathrm{D} + u). \tag{4}$$

An Stelle der Elektronenmasse ist bei Kontaktproblemen die effektive Masse m einzusetzen. Für die Stromdichte der vom Halbleiter zum Metall übergehenden Elektronen folgt damit

$$j_+ = \frac{2\pi g m k^2 T^2}{h^3}\, \mathrm{e}^{-\frac{W_\mathrm{L}-(e\Phi_\mathrm{D}+eu+\zeta)}{kT}}. \tag{5}$$

Der Elektronenstrom vom Metall zum Halbleiter ist dagegen von der angelegten Spannung u unabhängig, da das Metall als idealer Leiter vorausgesetzt wird. Im elektrostatischen Fall wird der Elektronenstrom vom Halbleiter zum Metall durch einen gleich großen entgegengerichteten Strom ausgeglichen. Für die Dichte des elektrischen Stromes der vom Metall zum Halbleiter fließenden Elektronen folgt damit unabhängig von u

$$j_- = -\frac{2\pi g m k^2 T^2}{h^3}\, \mathrm{e}^{-\frac{W_\mathrm{L}-(e\Phi_\mathrm{D}+\zeta)}{kT}}. \tag{6}$$

Die Stromdichte

$$j = j_+ + j_- \tag{7}$$

des resultierenden Stromes läßt sich mittels (5.3./3a), (5.1./16) sowie (5.1./13a) in der Form

$$j = en(0) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(e^{\frac{eu}{kT}} - 1 \right) \tag{8}$$

darstellen, wobei $n(0)$ die Elektronenkonzentration an der Kontaktstelle angibt.
Für die Stromdichte erhält man somit einen Ausdruck, der dem nach der Diffusionstheorie abgeleiteten entspricht. Als Sperrstrom folgt

$$j_{\text{Sperr}} = -en(0) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \tag{9}$$

Mit den vorgegebenen Werten und nach Tab. 5.1.4 folgt

$$j_{\text{Sperr}} = -1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 2{,}9 \cdot 10^{13} \sqrt{\frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 1{,}08 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}}} \text{ Am}^{-2} = -0{,}12 \text{ Am}^{-2}.$$

5.3.6. Stromlose pn-Diode

In einem Halbleiter überwiege für ein bestimmtes Gebiet die Donatorenkonzentration N_D, für das benachbarte die Akzeptorenkonzentration N_A. Ein derartiger Halbleiter heißt pn-Diode. Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften einer pn-Diode wird folgendes Modell betrachtet: Ein kurzer dünner Stab bestehe zur einen Hälfte ($z > 0$) nur aus n-leitendem, zur anderen nur aus p-leitendem Material. Die Störstellen seien alle ionisiert, und es sei $N_A = N_D$.
Der abrupt wechselnden Störstellenverteilung können die freibeweglichen Ladungen nicht folgen. Es bildet sich daher beiderseits $z = 0$ ein Übergangsgebiet mit großem Dichtegradienten der freien Ladungsträger und dementsprechend starken Diffusionsströmen aus. Für das **Übergangsgebiet**

$$-z_0 < z < z_0$$

sind die Konzentrationen

$$n = n(z), \quad p = p(z)$$

sowie das Diffusionspotential

$$\Phi_D = \Phi_D(z)$$

veränderlich (vgl. Bild 5.3.10). Dagegen können die Halbleiterbereiche links und rechts des Übergangsgebietes als elektrisch neutral mit konstanten Konzentrationen der Ladungsträger und mit konstantem Diffusionspotential behandelt werden:

$$n = n_p, \quad p = p_p, \quad \Phi_D = \Phi_p \quad \text{für} \quad z < -z_0,$$

$$n = n_n, \quad p = p_n, \quad \Phi_D = \Phi_n \quad \text{für} \quad z > z_0.$$

Berechnen Sie die zwischen den beiden neutralen Halbleiterbereichen auftretende Diffusionsspannung, wenn folgende Daten bekannt sind: $n_E = 10^{15}\ \text{m}^{-3}$, $p_p = n_n = 10^{23}\ \text{m}^{-3}$, $T = 300$ K.

Lösung:

Wegen (5.1./31) besteht die Beziehung

$$n_p p_p = n(z)\, p(z) = n_n p_n = n_E^2. \tag{1}$$

Das FERMI-Niveau ζ ist in der gesamten pn-Diode konstant. Nach (5.3./3a) folgt für die Konzentration der Elektronen

$$n(z) = \tilde{n}\,\mathrm{e}^{-\frac{W_L - e\Phi(z) - \zeta}{kT}}, \tag{2}$$

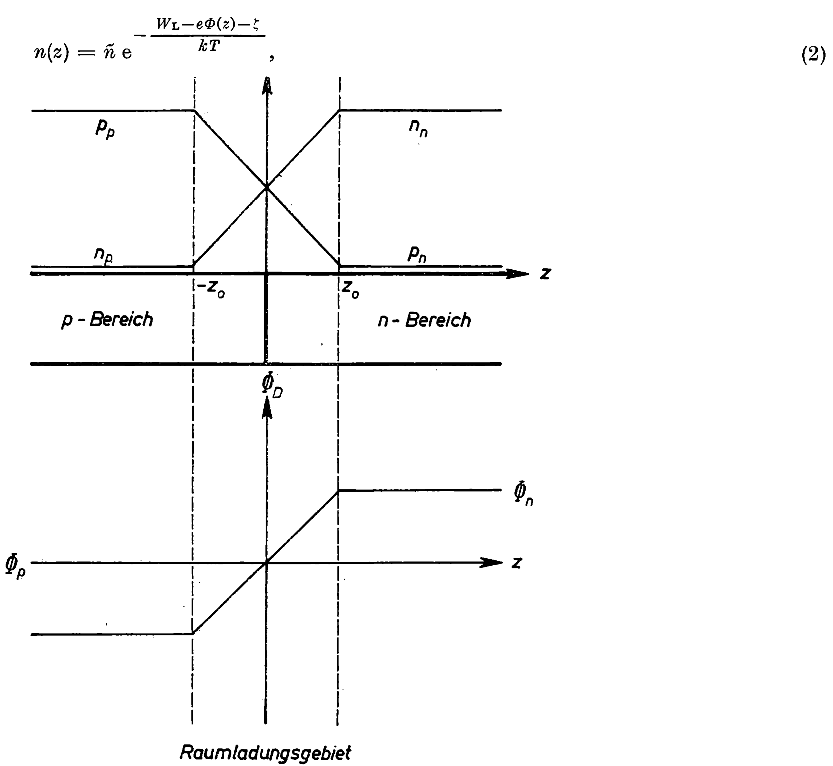


Bild 5.3.10. Konzentrationen n, p und Diffusionspotential in einer pn-Diode

speziell für die neutralen Bereiche

$$n_p = \tilde{n}\mathrm{e}^{-\frac{W_L - e\Phi_p - \zeta}{kT}}, \tag{3}$$

$$n_n = \tilde{n}\mathrm{e}^{-\frac{W_L - e\Phi_n - \zeta}{kT}}. \tag{4}$$

Aus diesen Gleichungen kann ζ zusammen mit W_L eliminiert werden. Man erhält z. B. aus den letzten beiden Gleichungen

$$-W_L + \zeta = -e\Phi_p + kT \ln \frac{n_p}{\tilde{n}} = -e\Phi_n + kT \frac{n_n}{\tilde{n}}. \tag{5}$$

Für die Diffusionsspannung zwischen den beiden Bereichen ergibt sich daraus

$$\Phi_n - \Phi_p = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_n}{n_p}. \tag{6}$$

Wegen (1) folgt weiter

$$\Phi_n - \Phi_p = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_n}{n_p} = \frac{kT}{e} \ln \frac{p_p}{p_n} = \frac{kT}{e} \ln \frac{p_p n_n}{n_E^2}. \tag{7}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir

$$\Phi_n - \Phi_p = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \ln \frac{10^{23} \cdot 10^{23}}{10^{30}} \text{ V} = 0{,}95 \text{ V}.$$

Um den genauen Verlauf der Trägerdichte in der Raumladungsschicht und die Dicke der Schicht zu bestimmen, ist die Lösung der Poisson-Gleichung erforderlich. Genähert kann mit einer linearen Veränderlichkeit des Potentials und daraus folgend einer exponentiellen Veränderlichkeit der Trägerdichte gerechnet werden.

5.3.7. pn-Gleichrichter

Leiten Sie für eine pn-Diode die Strom-Spannungs-Kennlinie ab. Wie groß ist die Sperrspannung (vgl. 5.3.4.) für eine pn-Diode, für die folgende Daten bekannt sind:
Auf beiden Seiten ist die Konzentration der Minoritätsträger, der Elektronen im Leitungsband der p-Schicht und der Defektelektronen im Valenzband der n-Schicht gleich: $n_p = p_n = 10^{10}$ m^{-3}.
Desgleichen sind die Diffusionslängen und die Diffusionskoeffizienten für die Minoritätsträger gleich:

$$L_n = L_p = 0{,}1 \text{ mm}, \quad D_n = D_p = 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Berechnen Sie auf Grund dieser Angaben den Sperrstrom.

Lösung:

Bei der elektrischen Leitung über die pn-Diode sind im Gegensatz zur Leitung über den Kontakt zwischen Metall und n-Halbleiter auch die Defektelektronen zu berücksichtigen:

$$j = j_n + j_p. \tag{1}$$

Ist die angelegte elektrische Spannung von der p- zur n-Schicht gerichtet, so fließen Elektronen aus der n-Schicht, Defektelektronen aus der p-Schicht auf die Kontaktstelle zu. In ihrer Umgebung bildet sich ein Überschuß von Ladungsträgern beider Sorten. Hierdurch treten im verstärkten Maße Rekombinationsprozesse auf. Sie erfolgen paarweise; für die Rekombinationsüberschüsse gilt $U_n = U_p = U$.

Da nur die stationären Verhältnisse interessieren, können wir $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ ansetzen. Im eindimensionalen Falle sind der Gradient und die Divergenz durch $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}$ zu ersetzen. Damit ergibt sich aus den Bilanzgleichungen (5.2./14)

$$\frac{\mathrm{d}j_p}{\mathrm{d}z} = -\frac{\mathrm{d}j_n}{\mathrm{d}z} = -eU. \tag{2}$$

Die Dichte des Gesamtstromes j ist daher konstant.
Nach (5.2./12) folgt in Verbindung mit (5.2./10) und (5.2./8)

$$j_n = eD_n \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} - eb_n n \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}z}, \tag{3}$$

$$j_p = -eD_p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} - eb_p p \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}z}. \tag{4}$$

Bei der Bestimmung der fünf unbekannten Funktionen $n(z)$, $p(z)$, $j_n(z)$, $j_p(z)$, $\Phi(z)$ ist ferner die Poissonsche Gleichung (5.3./4) zusammen mit (5.3./5) zu berücksichtigen.

Wir führen die Rechnung für den Grenzfall **schwacher Rekombination** durch. Dabei ist der Rekombinationsüberschuß noch so gering, daß in den dünnen Raumladungsschichten die Rekombinationen vernachlässigt werden können, diese also nur in den Zonen links und rechts davon zu berücksichtigen sind. Nach (2) ergeben sich in diesem Falle in der Raumladungsschicht $z_p \leqq z \leqq z_n$ für Elektronen und Defektelektronen konstante Ströme

$$j_p(z) = j_p(z_p) = j_p(z_n), \quad j_n(z) = j_n(z_p) = j_n(z_n). \tag{5}$$

Infolge der Rekombinationen wird auch in den bei fehlender äußerer Spannung homogenen Zonen $z < z_p$ und $z > z_n$ die Konzentration der Ladungsträger ortsabhängig. Bei den **Majoritätsträgern,** den Defektelektronen im p-Bereich und den Elektronen im n-Bereich, sind die relativen Abweichungen nur klein. Dagegen tritt bei den **Minoritätsträgern** ein sehr großer Gradient auf. Bei ihnen wird daher der Driftstrom vernachlässigt, dagegen bei den Majoritätsträgern der Diffusionsstrom. Für die Stromdichten der Minoritätsträger, $j_p^{(n)}$ der Defektelektronen in der n-Schicht bzw. $j_n^{(p)}$ der Elektronen in der p-Schicht, können wir nach (2) und (4) bzw. (3) schreiben

$$\frac{dj_p^{(n)}}{dz} = -eU, \quad j_p^{(n)} = -eD_p \frac{dp}{dz}, \tag{6}$$

$$\frac{dj_n^{(p)}}{dz} = eU, \quad j_n^{(p)} = eD_n \frac{dn}{dz}. \tag{7}$$

Der Strom der Majoritätsträger im Gebiet außerhalb der Raumladungsschicht ist nach (3) und (4) durch

$$j_n^{(n)} = -eb_n n \frac{d\Phi}{dz}, \quad j_p^{(p)} = -eb_p p \frac{d\Phi}{dz} \tag{8}$$

gegeben. Da die Spannung in der Raumladungsschicht abfällt, setzen wir außerhalb dieser in erster Näherung

$$\frac{d\Phi}{dz} = 0. \tag{9}$$

Der Driftstrom der Majoritätsträger bleibt daher im folgenden unberücksichtigt. $j_p^{(n)}$ gibt somit für $z > z_n$ genähert die Stromdichte in der n-Schicht, $j_n^{(p)}$ für $z < z_p$ die Stromdichte in der p-Schicht an. Die Stromdichte wird also durch die **Minoritätsträger** bestimmt. Den Rekombinationsüberschuß schreiben wir nach (5.2./2)

$$U = \frac{n - n_p}{\tau_n} \text{ für } z < z_p, \tag{10}$$

$$U = \frac{p - p_n}{\tau_p} \text{ für } z > z_n. \tag{11}$$

Damit folgt aus (6) bzw. (7)

$$\frac{d^2p}{dz^2} = -\frac{1}{eD_p}\frac{dj_p^{(n)}}{dz} = \frac{U}{D_p} = \frac{p - p_n}{\tau_p D_p}, \tag{12a}$$

$$\frac{d^2n}{dz^2} = \frac{1}{eD_n}\frac{dj_n}{dz} = \frac{U}{D_n} = \frac{n - n_p}{\tau_n D_n}. \tag{12b}$$

An Stelle des Diffusionskoeffizienten und der Relaxationszeit kann nach (5.2.2./6) die Diffusionslänge eingeführt werden:

$$\frac{d^2p}{dz^2} = \frac{p - p_n}{L_p^2} \quad (13a), \qquad \frac{d^2n}{dz^2} = \frac{n - n_p}{L_n^2}. \tag{13b}$$

Als allgemeine Lösung der Gleichungen (12a) bzw. (13a) erhalten wir

$$p = p_n + A_1 e^{\frac{z}{L_p}} + A_2 e^{-\frac{z}{L_p}}, \tag{14a}$$

$$n = n_p + B_1 e^{\frac{z}{L_n}} + B_2 e^{-\frac{z}{L_n}}. \tag{14b}$$

Wegen $p \to p_n$ für $z \to \infty$ bzw. $n \to n_p$ für $z \to -\infty$ müssen A_1 und B_2 verschwinden.
Das anliegende Feld und der mit ihm verbundene Potentialabfall in der Raumladungsschicht bedingen eine Veränderung der Ladungsträgerkonzentrationen. Ist die Temperatur nicht zu niedrig und sind die Konzentrationen der Ladungsträger nicht zu hoch, so kann die BOLTZMANN-Statistik angewandt werden. Man erhält nach (5.3./3a) und (5.3./3b) bei einem Potentialabfall u für die Löcherkonzentration

$$p(z_n) = p_n e^{\frac{eu}{kT}} \tag{15a}$$

und für die Elektronenkonzentration

$$n(z_p) = n_p e^{\frac{eu}{kT}}. \tag{15b}$$

Diese Randbedingungen sind auf die POISSONsche Gleichung begründet. Um sie zu erfüllen, setzen wir

$$A_2 = p_n \left(e^{\frac{eu}{kT}} - 1\right) e^{\frac{z_n}{L_p}}, \tag{16a}$$

$$B_1 = n_p \left(e^{\frac{eu}{kT}} - 1\right) e^{-\frac{z_p}{L_n}}. \tag{16b}$$

Damit folgt aus (14a) bzw. (14b)

$$p(z) = p_n + [p(z_n) - p_n]\, e^{\frac{z_n - z}{L_p}}, \tag{17a}$$

$$n(z) = n_p + [n(z_p - n_p]\, e^{\frac{z - z_p}{L_n}}. \tag{17b}$$

Für die Ströme ergibt sich nach (6) bzw. (7)

$$j_p^{(n)}(z) = e\,\frac{D_p}{L_p}\,[p(z_n) - p_n]\, e^{\frac{z_n - z}{L_p}}, \tag{18a}$$

$$j_n^{(p)}(z) = e\,\frac{D_n}{L_n}\,[n(z_p) - n_p]\, e^{\frac{z - z_p}{L_n}}. \tag{18b}$$

Als konstanten Gesamtstrom j erhalten wir wegen (5) aus (18a) und (18b) in Verbindung mit (15a) und (15b)

$$j = j_p^{(n)}(z_n) + j_n^{(p)}(z_p) = e \left(\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right) \left(e^{\frac{eu}{kT}} - 1 \right). \tag{19}$$

Wie aus (19) hervorgeht, zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie der pn-Diode den gleichen Verlauf wie die Kennlinie beim Kontakt zwischen n-Halbleiter und Metall. **Durchlaßrichtung** für den elektrischen Strom ist die Richtung von der p- zur n-Schicht ($u > 0$). In dieser Richtung steigt der Strom für große Werte u exponentiell an. In der **Sperrichtung** ($u < 0$), von der n- zur p-Schicht weisend, erreicht der Strom bereits für sehr kleine Werte $|u|$ einen Grenzwert. Er wird als **Sperrstrom** bezeichnet (vgl. Bild 5.3.11).

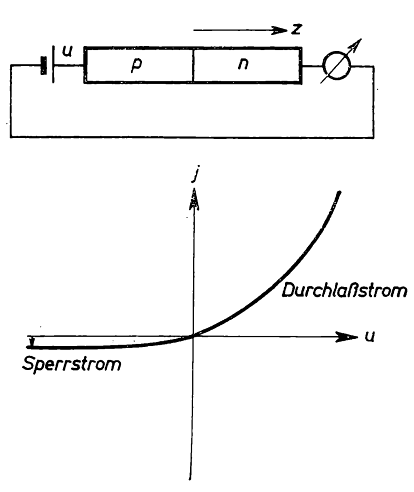


Bild 5.3.11. Schaltung einer pn-Diode in Durchlaßrichtung mit der Strom-Spannungs-Kennlinie

Nach (11) kann man bei Spannungen $u < 0$ für j den Sperrstrom einsetzen, wenn $|u|$ Werte oberhalb

$$|u_0| = \frac{kT}{e}$$

erreicht, mit den vorgegebenen Größen für

$$|u_0| = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \text{ V} = 0{,}026 \text{ V}.$$

Als Sperrstrom erhält man aus (19)

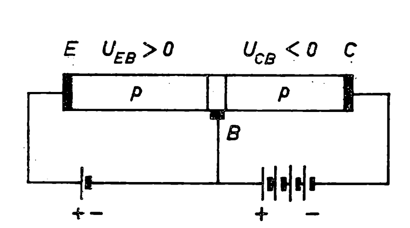
$$j_{\text{Sperr}} = -e \left(\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right). \tag{20}$$

Die vorgegebenen Werte eingesetzt, folgt

$$j_{\text{Sperr}} = -1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot \frac{10^{-2}}{10^{-4}} \cdot 10^{10}\ \text{A m}^{-2} = -0{,}32\ \mu\text{A m}^{-2}.$$

5.3.8. pnp-Transistor in Basisschaltung

Der Transistor enthält als wesentliche Bestandteile seiner Verstärkerfunktion zwei pn-Übergänge. Er kann als pnp-Transistor nach Bild 5.3.12 mit einem n-Bereich in der Mitte und je einem p-Bereich an den beiden Enden oder als npn-Transistor nach Bild 5.3.13 aufgebaut sein.



Blid 5.3.12. pnp-Transistor in Basisschaltung.

E Emitterelektrode, B Basiselektrode, C Kollektorelektrode

Bild 5.3.13. npn-Transistor in Basisschaltung

Von den beiden pn-Übergängen des Transistors ist stets einer in Durchlaßrichtung, der andere in Sperrichtung gepolt. Auf der in Durchlaßrichtung gepolten Seite wird die äußere Schicht als **Emitter** (E) definiert. Die äußere Schicht auf der in Sperrichtung gepolten Seite heißt **Kollektor** (C). Beide äußere Schichten haben eine Dicke, die groß gegen die Diffusionslänge der Minoritätsträger ist. Dagegen besitzt die mittlere Schicht, die **Basis** (B), nur eine geringe Dicke, die klein gegen die Diffusionslänge ist. Infolgedessen beeinflussen sich die beiden pn-Übergänge.
Der Stromkreis über Emitter und Basis mit dem Spannungsabfall u_{EB} am pn-Übergang heißt Emitterkreis, der Stromkreis über Basis und Kollektor mit dem Spannungsabfall u_{CB} Kollektorkreis. $|u_{\text{CB}}|$ wird in der Regel bedeutend größer gewählt als $|u_{\text{EB}}|$.
Stellen Sie die Gleichungen für die Ströme und Spannungen in einem pnp-Transistor auf. Berechnen Sie den Strom und die Spannung auf der Kollektorseite infolge eines auf die Emitterseite übertragenen Wechselspannungssignals. Berechnen Sie die Wechselstromübersetzung bei kollektorseitigem Kurzschluß sowie die Spannungsverstärkung bei kollektorseitigem Leerlauf.
Den Rechnungen ist ein pnp-Transistor in Basisschaltung nach Bild 5.3.12 zugrunde zu legen, für den folgende Daten vorgegeben sind: Die Dicke der Basisschicht beträgt $d = 0{,}1$ mm, die Diffusionslänge der Minoritätsträger in der Basis ist $L_{\text{p}} = 0{,}5$ mm. Für die Minoritätsträger seien die Diffusionslängen $L_{\text{nE}} = L_{\text{nC}} = 1$ mm. Die Konzentrationen der Minoritätsträger im Emitter bzw. im Kollektor seien $n_{\text{E}} = n_{\text{C}} = 10^{12}\ \text{m}^{-3}$. Das Verhältnis der Beweglichkeiten betrage $b_{\text{n}}/b_{\text{p}} = 10$.
Berechnen Sie die Wechselstromübersetzung bei kollektorseitigem Kurzschluß. Welche Potentialdifferenz U_{EC} wird zwischen Emitter und Kollektor wirksam, wenn bei kollektorseitigem Leerlauf zwischen dem Ausgangs- und dem Eingangssignal die Spannungsübersetzung 90 gemessen wird?

Lösung:

Der Stromfluß durch einen pn-Übergang wird nach 5.3.7. in erster Näherung aus dem Verhalten der Minoritätsträger berechnet. Auch die Ströme beim Transistor ergeben sich aus der Injektion der Minoritätsträger. Nach (5.3.7./18b) bzw. (5.3.7./19) folgt für die von Elektronen im Emitter des pnp-Transistors verursachte elektrische Stromdichte

$$j_{nE} = \frac{eD_n}{L_{nE}} n_E \left(e^{\frac{eu_{EB}}{kT}} - 1\right). \tag{1}$$

Für die von Elektronen im Kollektor verursachte Stromdichte folgt

$$j_{nC} = \frac{eD_n}{L_{nC}} n_C \left(1 - e^{\frac{eu_{CB}}{kT}}\right). \tag{2}$$

In der Basis ist der Strom der Defektelektronen als den Minoritätsträgern von Interesse. Das Raumladungsgebiet erstreckt sich über die gesamte Basis. Die Ergebnisse nach 5.3.7., wo ausgedehnte Bereiche vorausgesetzt werden, können daher nicht unmittelbar übernommen werden. Wir gehen von (5.3.7./13) aus, wo wir p_n durch p_B ersetzen. Als allgemeine Lösung folgt für die Löcher in der Basis

$$p(z) = p_B + A\,e^{\frac{z}{L_p}} + B e^{-\frac{z}{L_p}}. \tag{3}$$

An der Kontaktstelle $z = z_C$ zum Kollektor muß

$$p(z_C) = p_B e^{\frac{eu_{CB}}{kT}}, \tag{4}$$

an der Kontaktstelle $z = z_E$ zum Emitter

$$p(z_E) = p_B e^{\frac{eu_{EB}}{kT}} \tag{5}$$

erfüllt sein. Damit sind zwei Gleichungen zur Bestimmung der Koeffizienten A und B gegeben. Werden die Wurzeln in (3) eingesetzt, ergibt sich

$$p(z) = p_B \left[1 + \frac{\left(e^{\frac{eu_{CB}}{kT}} - 1\right)\sinh\frac{z - z_E}{L_p} + \left(e^{\frac{eu_{EB}}{kT}} - 1\right)\sinh\frac{z_C - z}{L_p}}{\sinh\frac{d}{L_p}}\right]. \tag{6}$$

Darin gibt $d = z_C - z_E$ die Dicke der Basis an. Durch Differenzieren erhalten wir gemäß (5.2./8) den Basistrom für $z = z_E$

$$j_p(z_E) = -\frac{eD_p}{L_p} p_B \left[\frac{e^{\frac{eu_{CB}}{kT}} - 1}{\sinh\frac{d}{L_p}} - \left(e^{\frac{eu_{EB}}{kT}} - 1\right)\coth\frac{d}{L_p}\right]. \tag{7}$$

Für $z = z_C$ ergibt sich aus (6)

$$j_p(z_C) = -\frac{eD_p}{L_p} p_B \left[\left(e^{\frac{eu_{CB}}{kT}} - 1\right)\coth\frac{d}{L_p} - \frac{e^{\frac{eu_{EB}}{kT}} - 1}{\sinh\frac{d}{L_p}}\right]. \tag{8}$$

Die Diffusionskoeffizienten lassen sich mittels der EINSTEIN-Relation (5.2./8a) ausdrücken. Der gesamte Emitter- bzw. Kollektorstrom folgt als Summe des Stromes der Elektronen und der Löcher:

$$j_{\mathrm{E}} = \left(\frac{b_{\mathrm{p}}}{L_{\mathrm{p}}}\, p_{\mathrm{B}} \coth \frac{d}{L_{\mathrm{p}}} + \frac{b_{\mathrm{n}}}{L_{\mathrm{nE}}}\, n_{\mathrm{E}}\right) kT \left(\mathrm{e}^{\frac{eu_{\mathrm{EB}}}{kT}} - 1\right) + \frac{b_{\mathrm{p}} p_{\mathrm{B}}}{L_{\mathrm{p}} \sinh \frac{d}{L_{\mathrm{p}}}} \left(1 - \mathrm{e}^{\frac{eu_{\mathrm{CB}}}{kT}}\right), \tag{9}$$

$$j_{\mathrm{C}} = \frac{b_{\mathrm{p}} p_{\mathrm{B}} kT}{L_{\mathrm{p}} \sinh \frac{d}{L_{\mathrm{p}}}} \left(\mathrm{e}^{\frac{eu_{\mathrm{EB}}}{kT}} - 1\right) + \left(\frac{b_{\mathrm{p}} p_{\mathrm{B}}}{L_{\mathrm{p}}} \coth \frac{d}{L_{\mathrm{p}}} + \frac{b_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{C}}}{L_{\mathrm{nC}}}\right) kT \left(1 - \mathrm{e}^{\frac{eu_{\mathrm{CB}}}{kT}}\right). \tag{10}$$

Strom und Spannung in einem Transistor können in den Betriebsanteil J_{E}, J_{C} bzw. U_{EB}, U_{CB} und den Signalanteil $J_{0\mathrm{E}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$, $J_{0\mathrm{C}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ bzw. $U_{0\mathrm{EB}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$, $U_{0\mathrm{CB}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ zerlegt werden:

$$\left.\begin{aligned} j_{\mathrm{E}} &= J_{\mathrm{E}} + J_{0\mathrm{E}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}, \quad j_{\mathrm{C}} = J_{\mathrm{C}} + J_{0\mathrm{C}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t};\\ u_{\mathrm{EB}} &= U_{\mathrm{EB}} + U_{0\mathrm{EB}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}, \quad u_{\mathrm{CB}} = U_{\mathrm{CB}} + U_{0\mathrm{CB}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Betriebsspannungen und -ströme sind für den Betrieb des Transistors erforderlich. Dagegen geben $U_{0\mathrm{EB}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ bzw. $U_{0\mathrm{CB}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ und $J_{0\mathrm{E}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ bzw. $J_{0\mathrm{C}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ Spannungs- und Stromabweichungen von den Betriebswerten an. Die Signale treten in der Regel als Wechselvorgänge auf, worauf der Faktor $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ hinweist.

Zur Berechnung der Signalgrößen entwickeln wir

$$\mathrm{e}^{\frac{eu}{kT}} = \mathrm{e}^{\frac{e}{kT}(U + U_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t})} = \mathrm{e}^{\frac{eU}{kT}} \left(1 + \frac{eU_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{kT} + \cdots\right). \tag{12}$$

Damit folgt aus (9) und (10) für die Amplituden

$$J_{0\mathrm{E}} = e \left(\frac{b_{\mathrm{p}}}{L_{\mathrm{p}}}\, p_{\mathrm{B}} \coth \frac{d}{L_{\mathrm{p}}} + \frac{b_{\mathrm{n}}}{L_{\mathrm{nE}}}\, n_{\mathrm{E}}\right) \mathrm{e}^{\frac{eU_{\mathrm{EB}}}{kT}}\, U_{0\mathrm{EB}} - \frac{e b_{\mathrm{p}} p_{\mathrm{B}}}{L_{\mathrm{p}} \sinh \frac{d}{L_{\mathrm{p}}}}\, \mathrm{e}^{\frac{eU_{\mathrm{CB}}}{kT}}\, U_{0\mathrm{CB}}, \tag{13}$$

$$J_{0\mathrm{C}} = \frac{e b_{\mathrm{pB}} p}{L_{\mathrm{p}} \sinh \frac{d}{L_{\mathrm{p}}}}\, \mathrm{e}^{\frac{eU_{\mathrm{EB}}}{kT}}\, U_{0\mathrm{EB}} - e \left(\frac{b_{\mathrm{p}} p_{\mathrm{B}}}{L_{\mathrm{p}}} \coth \frac{d}{L_{\mathrm{p}}} + \frac{b_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{C}}}{L_{\mathrm{nC}}}\right) \mathrm{e}^{\frac{eU_{\mathrm{CB}}}{kT}}\, U_{0\mathrm{CB}}. \tag{14}$$

Die **Kurzschlußstromübersetzung** gibt das Verhältnis der Stromamplituden bei ausgangsseitigem Kurzschluß $U_{0\mathrm{CB}} = 0$ an. Hierfür erhalten wir

$$\left(\frac{J_{0\mathrm{C}}}{J_{0\mathrm{E}}}\right)_{U_{0\mathrm{CB}}=0} = \frac{1}{\cosh \frac{d}{L_{\mathrm{p}}} + \frac{L_{\mathrm{p}}}{L_{\mathrm{nE}}} \frac{n_{\mathrm{E}}}{p_{\mathrm{B}}} \frac{b_{\mathrm{n}}}{b_{\mathrm{p}}} \sinh \frac{d}{L_{\mathrm{p}}}}. \tag{15}$$

Für die Leerlaufspannungsverstärkung, die Spannungsverstärkung bei ausgangsseitigem Leerlauf $J_{0\mathrm{C}} = 0$, ergibt sich aus (13) und (14)

$$\left(\frac{U_{0\mathrm{CB}}}{U_{0\mathrm{EB}}}\right)_{J_{0\mathrm{C}}=0} = \frac{\mathrm{e}^{\frac{e(U_{\mathrm{EB}} - U_{\mathrm{CB}})}{kT}}}{\cosh \frac{d}{L_{\mathrm{p}}} + \frac{L_{\mathrm{p}}}{L_{\mathrm{nC}}} \frac{n_{\mathrm{C}}}{p_{\mathrm{B}}} \frac{b_{\mathrm{n}}}{b_{\mathrm{p}}} \sinh \frac{d}{L_{\mathrm{p}}}}. \tag{16}$$

Wegen

$$\cosh \frac{d}{L_p} > 1$$

ist der Nenner sowohl in (15) als auch in (16) größer als eins. Die Kurzschlußstromübersetzung bleibt daher in der Basisschaltung nach den Bildern 5.3.12 und 5.3.13 stets unter eins. Dagegen kann wegen

$$U_{CE} < 0$$

die Exponentialfunktion in (16) auf sehr große Werte ansteigen und eine große Spannungsübersetzung erfolgen.

Aus (16) folgt durch Auflösen nach $U_{EB} - U_{CB} = U_{EC}$

$$U_{EC} = \frac{kT}{e} \ln \left[\left(\frac{U_{0CB}}{U_{0EB}} \right)_{J_{0C}=0} \left(\cosh \frac{d}{L_p} + \frac{L_p}{L_{nC}} \frac{n_C}{p_B} \frac{b_n}{b_p} \sinh \frac{d}{L_p} \right) \right]. \qquad (16a)$$

Mit den vorgegebenen Daten erhalten wir aus (15)

$$\left(\frac{J_{0C}}{J_{0E}} \right)_{U_{0CB}=0} = \frac{1}{1{,}02 + 0{,}5 \cdot 0{,}01 \cdot 10 \cdot 0{,}20} = 0{,}97,$$

aus (16a)

$$U_{EC} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \ln [90(1{,}02 + 0{,}5 \cdot 0{,}01 \cdot 10 \cdot 0{,}20)] \text{ V} = 120 \text{ mV}.$$

Anmerkung: Der Transistor als aktiver Vierpol, die Grundlagen der Verstärkung für die verschiedenen Schaltungen eines Transistors, sind in [4] 4.5. dargestellt.

A Aufgaben

A 5.3.1. An n-leitendes Silizium mit der Elektronenkonzentration $n = 10^{19}\,\text{m}^{-3}$ wird senkrecht zur Oberfläche ein elektrisches Feld der Stärke $E = 2{,}5 \cdot 10^4\,\text{V m}^{-1}$ gelegt. Wie groß ist die Bandverbiegung an der Oberfläche des Kristalls?

A 5.3.2. Durch den Einbau von Akzeptoren an der Oberfläche von Silizium gegen Vakuum erfolgt eine Verschiebung der Energiebänder um 0,1 eV. Ein auf den Kristall gerichtetes elektrisches Feld soll diese Bandverschiebung an der Oberfläche aufheben. Welche Größe und welche Richtung muß dieses haben, wenn die Debye-Länge 1 µm beträgt?

A 5.3.3. Eigenleitendes Silizium enthalte an seiner Oberfläche Akzeptoren, von denen bei $T = 300$ K $N = 10^{15}\,\text{m}^{-2}$ negativ geladen seien. Stellen Sie die Formel für die Bandverbiegung auf und bestimmen Sie diese für die Oberfläche des Kristalls gegen Vakuum.

A 5.3.4. Welche Oberflächenkonzentration geladener Donatoren ist in eigenleitendem Silizium bei 300 K erforderlich, um an der Oberfläche gegen Vakuum eine Bandverschiebung von 0,5 eV zu bewirken?

A 5.3.5. Die Oberfläche eines Halbleiters gegen Vakuum sei mit Molekülen dotiert, die das Dipolmoment $m_e = 1{,}0 \cdot 10^{-30}$ Asm besitzen. Bestimmen Sie die Bandverbiegung, wenn die Fremdmoleküle in der Konzentration $N = 10^{15}\,\text{m}^{-2}$ auftreten.

A 5.3.6. Ein n-Halbleiter mit der Elektronenkonzentration $n = 10^{18}\ m^{-3}$ enthält auf seiner Oberfläche geladene Donatoren in der Dichte $N = 10^{17}\ m^{-2}$. Die Dielektrizitätszahl des Halbleiters ist $\varepsilon_r = 12$. Berechnen Sie die Bandverbiegung an der Oberfläche gegen Vakuum bei 300 K.

A 5.3.7. Stellen Sie die Neutralitätsbedingung für einen Halbleiter mit der Oberflächenladungsdichte $-Ne$ auf.

A 5.3.8. Die Oberflächenleitfähigkeit in einem Eigenhalbleiter sei $\gamma = 2{,}0 \cdot 10^{-7}\ \Omega$. Berechnen Sie das Oberflächenpotential, wenn folgende Daten bekannt sind: $b_n = 0{,}12\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1}, b_p = 0{,}06\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1}, \varepsilon_r = 12, n_E = 2{,}5 \cdot 10^{17}\ m^{-3}, T = 300\ K$.

A 5.3.9. An einen n-Halbleiter mit der Oberflächenleitfähigkeit γ wird ein elektrisches Feld $E_0 = 2 \cdot 10^6\ V\ m^{-1}$ in Richtung der Oberflächennormalen angelegt und dabei $\gamma = 2 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$ gemessen. Ferner sei $n = 2 \cdot 10^{18}\ m^{-3}, \varepsilon_r = 8{,}0, b_n = 0{,}40\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, $T = 300$ K. Bestimmen Sie die Ladungsdichte und das Diffusionspotential an der Oberfläche des Halbleiters.

A 5.3.10. Die Bandverbiegung in einem n-Halbleiter betrage bei 300 K an der Kontaktstelle gegen die p-Schicht 0,4 eV. Berechnen Sie den Faktor der Elektronenverarmung.

A 5.3.11. In einer pn-Diode sei an der Kontaktstelle bei $T = 300$ K die Elektronenkonzentration um den Faktor 10^{-6} gegenüber dem Inneren der n-Schicht verringert. Berechnen Sie das Diffusionspotential und die Bandverschiebung.

A 5.3.12. In einem n-Halbleiter trete an der Kontaktstelle gegen Metall eine Bandverschiebung von 0,25 eV auf. Die Debye-Länge sei 2,5 μm, die Elektronenkonzentration im Innern des Halbleiters $5 \cdot 10^{18}\ m^{-3}$. Schätzen Sie die Dichte des Sperrstromes ab, wenn die Elektronenbeweglichkeit $b_n = 0{,}7\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ beträgt ($T = 300$ K).

A 5.3.13. Berechnen Sie die Diffusionsspannung zwischen der p- und der n-Schicht in einer pn-Diode aus Silizium, wenn die Elektronenkonzentration der p-Schicht $2{,}4 \cdot 10^8\ m^{-3}$, die der n-Schicht $6{,}5 \cdot 10^{22}\ m^{-3}$ beträgt.

A 5.3.14. Berechnen Sie zur vorangegangenen Aufgabe die Elektronenkonzentration in der Mitte der Diode am Übergang zwischen p- und n-Schicht.

A 5.3.15. Berechnen Sie den Sperrstrom einer pn-Diode, wenn die Konzentration der Akzeptoren in der p-Schicht $N_A = 10^{24}\ m^{-3}$, die Konzentration der Donatoren in der n-Schicht $N_D = 2 \cdot 10^{24}\ m^{-3}$ beträgt. Sämtliche Fremdatome seien ionisiert. Für den Eigenhalbleiter sei $n_E = 10^{17}\ m^{-3}$; ferner sei $D_n = 2 \cdot 10^{-3}\ m^2\ s^{-1}$, $D_p = 4 \cdot 10^{-3}\ m^2\ s^{-1}$, $L_n = 0{,}8$ mm, $L_p = 0{,}5$ mm.

A 5.3.16. In einer pn-Diode wird der Sperrstrom 0,01 μA m^{-2} gemessen. Die Konzentration der Minoritätsträger beträgt $10^{10}\ m^{-3}$; die Diffusionskoeffizienten sind $D_n = D_p = 5 \cdot 10^{-4}\ m^2\ s^{-1}$. Berechnen Sie die Diffusionslänge unter der Voraussetzung, daß diese für die beiden Sorten der Minoritätsträger übereinstimmt.

A 5.3.17. Die Relaxationszeit der Minoritätsträger betrage auf beiden Seiten einer pn-Diode 0,1 ms. Die Konzentrationen seien $n_p = p_n = 10^9\ m^{-3}$. Dagegen seien die Beweglichkeiten verschieden: $b_n = 0{,}1\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, $b_p = 0{,}5\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. Berechnen Sie den Sperrstrom.

A 5.3.18. Berechnen Sie nach der Diodentheorie den Sperrstrom beim Kontakt n-leitenden Germaniums mit einem ideal leitenden Metall. Die Elektronenkonzentration an der Kontaktstelle sei $n = 10^{12}\ m^{-3}$ (vgl. Tab. 5.1.4).

A 5.3.19. Stellen Sie die Formeln für die Signalspannung und für den Signalstrom bei einem npn-Transistor in Basisschaltung auf.

A 5.3.20. Stellen Sie die Formeln für die Kurzschlußstromübersetzung und für die Leerlaufspannungsverstärkung bei einem npn-Transistor auf.

A 5.3.21. Leiten Sie die Formel für die Spannungsübersetzung eines kollektorseitigen Signals bei emitterseitigem Leerlauf in einem basisgeschalteten pnp-Transistor ab.

A 5.3.22. Wie groß ist die Stromübersetzung in einem basisgeschalteten Transistor bei emitterseitigem Kurzschluß $U_{0EB} = 0$?

A 5.3.23. Stellen Sie die Formel für den kollektorseitigen Eingangswiderstand bei ermitterseitigem Kurzschluß $U_{0EB} = 0$ auf, wenn ein pnp-Transistor in Basisschaltung vorliegt.

5.4. Strahlungseffekte in idealen und realen Kristallen



Einführung

Lumineszenz

Durch Anregung in Form von Licht- oder Korpuskularstrahlen werden Elektronen auf ein höheres Energieniveau gehoben. Ihre Rückkehr zu tieferen Energiezuständen erfolgt entweder strahlungslos, z. B. wenn die überschüssige Energie in Form von Wärme an das Kristallgitter abgegeben wird, oder ist mit der Emission von Lichtwellen verbunden. Die Ausstrahlung von Licht durch einen Kristall nach vorhergehender Anregung von außen heißt **Lumineszenz.**

Man unterscheidet zwischen zwei Erscheinungsformen der Lumineszenz. Setzt die Emission bereits während der Anregung ein, wobei Verzögerungen bis zur Größenordnung von 10 ns zugelassen werden, so wird sie als **Fluoreszenz** bezeichnet. Die Zeit 10 ns entspricht etwa der Lebensdauer eines atomaren Zustandes bei Ladungsübergängen mit Ausstrahlung im sichtbaren bzw. nahe benachbarten infraroten oder ultravioletten Bereich.

Die Emission mit größeren Verzögerungszeiten (bis zu mehreren Stunden), praktisch die Emission nach Ausschalten der äußeren Anregung, heißt **Phosphoreszenz** bzw. Nachleuchten.

Lumineszenz tritt in einer großen Zahl von Kristallen auf.

Der **Wirkungsgrad**, das Verhältnis zwischen der aufgewandten Strahlungsenergie und der nutzbaren Emissionsstrahlung, ist jedoch meist nur klein. Besonders für die Phosphoreszenz von großer Bedeutung sind Verbindungen zwischen Elementen der zweiten und der sechsten Spalte des Periodensystems. Dazu gehören insbesondere Zinksulfid ZnS und Kadmiumsulfid CdS. Die Struktur dieser beiden Stoffe entspricht der der III-V-Halbleiter.

Der Wirkungsgrad hängt im starken Maße von **Fremdsubstanzen** ab. Werden z. B. in den reinen II-VI-Kristall als Fremdsubstanzen in geringem Maße einwertige Kupfer-, Silber- oder Goldatome anstelle der zweiwertigen Zink- oder Kadmiumatome eingebaut, so bleibt im Gitter ein Elektronenzustand unbesetzt. Infolgedessen entsteht wie bei den Akzeptoren des Germanium- oder Siliziumkristalls ein Störterm nahe der oberen Kante des Valenzbandes. Durch ihn wird die Lumineszenz aktiviert. Die Fremdatome, deren Einbau das Auftreten von Leuchteffekten sichtlich fördert bzw. aktiviert, heißen daher **Aktivatoren**, die erzeugten Störterme Aktivatorniveaus. Sie werden mit W_A gekennzeichnet. Der gleiche Effekt läßt sich mit Elementen der

fünften Spalte erzielen, wenn diese an Stelle eines sechswertigen Schwefelatoms in das Gitter eingebaut werden.
Beim Einbau eines Elementes der dritten Spalte an Stelle eines zweiwertigen Zinkatoms oder eines Elementes der siebenten Spalte an Stelle eines sechswertigen Schwefelatoms tritt wie bei Donatoren ein Überschußelektron auf. Der erzeugte Störterm W_A liegt nahe der Leitungsbandkante W_L. Für die Lumineszenz haben diese

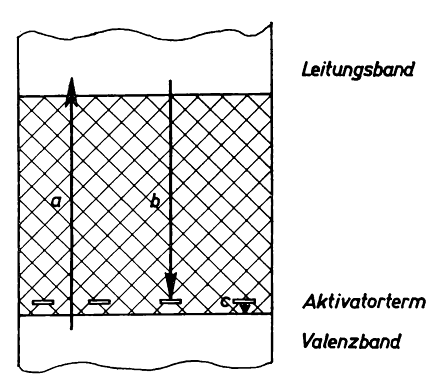


Bild 5.4.1. Elektronenübergänge bei der Fluoreszenz.
a) Grundgitterabsorption
b) Übergang in den Aktivatorterm unter Strahlungsaussendung (Fluoreszenzstrahlung)
c) strahlungsloser Übergang in das Valenzband

Störterme die Eigenschaft von **Haftstellen.** Sie fangen Elektronen aus dem Leitungsband ein, verzögern ihre Rückkehr in den Aktivatorterm bzw. in das Valenzband und speichern damit Energie.
Bild 5.4.1 und Bild 5.4.2 zeigen das Energieschema zur Erklärung der Lumineszenz. Vielfach werden verschiedene Fremdstoffe verwandt, so daß mehrere Aktivator- und Haftstellenniveaus auftreten.

Fluoreszenz

Bei den Strahlungsprozessen sind eine Vielzahl von Varianten möglich. Die Fluoreszenz vollzieht sich in der Regel in folgenden Schritten nach Bild 5.4.1:
a) Durch Aufnahme von Anregungsenergie gelangen Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband **(Grundgitterabsorption)**. Die eingestrahlte Quantenenergie muß so groß sein, daß die Energielücke überwunden wird und freie Plätze im Leitungsband besetzt werden können. Durch die Anregung werden Elektronenplätze im Valenzband frei. Daher gehen im verstärkten Maße Elektronen aus dem Aktivatorniveau in das Valenzband über und füllen dieses wieder auf.
b) Nach kurzer Verweilzeit im Leitungsband fallen die Elektronen in einen Aktivatorterm, wobei Strahlung emittiert wird (Fluoreszenz). Da in den meisten Fällen das Valenzband nach der Anregung kurzzeitig wieder mit Elektronen aus dem Aktivatorterm aufgefüllt wird, stehen hier nur im beschränktem Umfang Elektronenplätze

zur Verfügung. Aktivatorterme sind daher bei den Elektronenübergängen unter Aussendung von Strahlung gegenüber dem Valenzband bevorzugt. Infolgedessen weist die emittierte gegenüber der anregenden Strahlung eine kleinere Quantenenergie, d. h. eine Rotverschiebung auf. Sie wird als **Stokessche Verschiebung** bezeichnet.

c) Vom Aktivatorniveau kehren die Elektronen in das Valenzband zurück, solange hier durch äußere Anregung freie Plätze erzeugt werden. Der Übergang vom Aktivatorniveau in das Valenzband erfolgt strahlungslos.

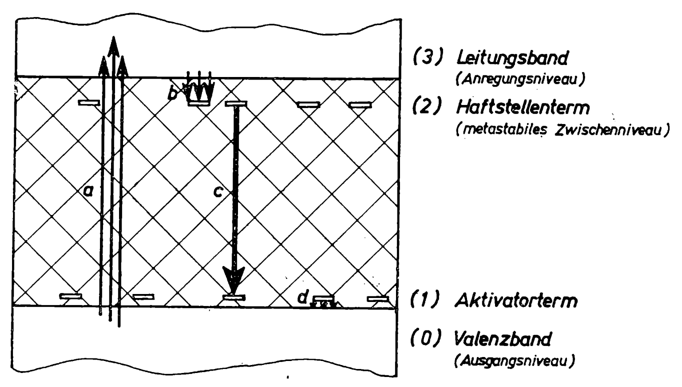


Bild 5.4.2. Elektronenübergänge bei der Phosphoreszenz und bei der Laserstrahlung.

a) Grundgitterabsorption (Pumpen)

b) strahlungsloser Übergang vom Leitungsband (Anregungsniveau *3*) in Haftstellen (metastabiles Zwischenniveau *2*)

c) Übergang vom Haftstellenniveau (*2*) in das Aktivatorniveau (*1*). Beim Laser lawinenartiger Prozeß. Emission von Strahlung

d) strahlungsloser Übergang auf das Ausgangsniveau (*0*)

Phosphoreszenz

Die Phosphoreszenz vollzieht sich in der Regel

a) in der Anregung durch die Grundgitterabsorption wie die Fluoreszenz. Im Gegensatz dazu gehen die Elektronen danach jedoch

b) in eine Haftstelle über. Hier können sie für längere Zeit verweilen. In den aktiven Medien der Laser (vgl. 5.4.2.) werden dabei für die Elektronenkonzentration der Haftstellenniveaus so große Werte erreicht, daß damit die Besetzung der Aktivatorniveaus übertroffen wird. Der hiermit erzeugte metastabile Zustand wird als **Besetzungsumkehr** bezeichnet. Aus den Haftstellenniveaus gehen die Elektronen

c) in einen Aktivatorterm über, wobei Strahlung emittiert wird. Bei den Lasern vollzieht sich dieser Prozeß infolge der erzeugten Besetzungsumkehr lawinenartig. Aus den Aktivatorniveaus kehren die Elektronen

d) strahlungslos in das Valenzband zurück.

Bild 5.4.2 zeigt den Prozeß der Phosphoreszenz graphisch.

Farbe der Kristalle

Von der Lumineszenz ist die Farbe der Kristalle zu unterscheiden. Lumineszenz wird durch Strahlungsübergänge der Ladungsträger nach äußerer Anregung verursacht. Im Gegensatz dazu entsteht die Farbe eines Kristalls als Folge der Absorption im Auf- oder Durchlicht. Die Spektralbereiche der absorbierten Strahlung werden durch die Energiebänder und Störstellenniveaus sowie durch die Wahr-

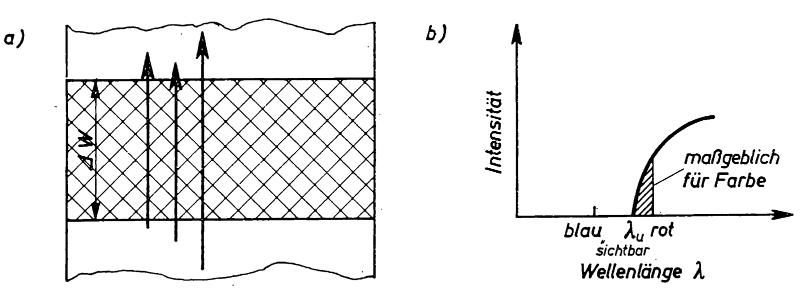


Bild 5.4.3. a) Elektronenübergänge b) Absorptionskante λ_u im durchgehenden Licht

scheinlichkeiten für Übergänge bestimmt. Bezeichnet ΔW die Energiedifferenz zwischen einem Störterm und einem breiten Energieband bzw. zwei Energiebändern, so werden alle Frequenzen

$$\nu > \nu_u = \frac{\Delta W}{h} \tag{1}$$

bzw. alle Wellenlängen unterhalb der Absorptionskante λ_u absorbiert:

$$\lambda < \lambda_u = \frac{hc}{\Delta W} \tag{1a}$$

(vgl. Bild 5.4.3). Die nichtabsorbierten Wellen des sichtbaren Bereiches bestimmen die Farbe des Kristalls.

Bei **farblosen** bzw. **durchsichtigen Kristallen** dürfen keine Elektronen- oder Schwingungsübergänge stattfinden, die Licht der Wellenlänge $\lambda > \lambda_u = 360$ nm absorbieren. Der Wellenlänge λ_u entspricht eine Breite der Energielücke

$$\Delta W = \frac{hc}{\lambda_u}, \tag{1b}$$

in Zahlen

$$\Delta W = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{8}}{360 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}\ \text{eV} = 3{,}45\ \text{eV}.$$

Soll sichtbares Licht nicht absorbiert werden, so muß der Abstand der Energiebänder größer als 3,45 eV sein. Die große Differenz zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband bei farblosen Kristallen bedingt, daß diese in bezug auf ihre elektrische Leitfähigkeit Isolatoren sind.

Beispiel 5.4.1. Diamant

Für Diamant beträgt die Energielücke nach Tab. 5.1.1 $\Delta W = 5{,}3$ eV, überschreitet also die Schranke nach (1). Diamant ohne Zusätze ist daher farblos und ein Isolator.

Soll in einem Halbleiter der gesamte sichtbare Bereich Elektronenübergänge hervorrufen können, so muß für die Energielücke die Ungleichung

$$\Delta W < \frac{hc}{\lambda_0} \tag{2}$$

bestehen. Darin gibt $\lambda_0 = 740$ nm die obere Grenze des sichtbaren Bereiches an. Mit den vorgegebenen Werten folgt $\Delta W < 1{,}84$ eV.

Beispiel 5.4.2. Silizium und Germanium, metallisch glänzende Kristalle

Für Silizium beträgt die Bandlücke nach Tab. 5.1.1 $\Delta W = 1{,}14$ eV, für Germanium $\Delta W = 0{,}67$ eV. Beide Stoffe sind im sichtbaren Bereich lichtundurchlässig. Ihre Farbe entspricht der der Metalle. In Metallen können alle Wellenlängen des sichtbaren Bereiches zu Elektronenübergängen führen. Sie sind daher bereits in dünnen Schichten lichtundurchlässig. Bei ihrem metallisch glänzenden Aussehen kommt das gute Reflexionsvermögen infolge der Gitterstruktur zur Wirkung.

Farbige Kristalle sind entweder durch die Breite der Energielücke oder durch Zusätze von Fremdstoffen zu begründen.

Beispiel 5.4.3. Kadmiumsulfid

Die Energielücke bei CdS beträgt $\Delta W = 2{,}42$ eV. Das entspricht der Wellenlänge

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\Delta W} \quad \text{bzw.} \quad \lambda_0 = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2{,}42 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}\ \text{m} = 513\ \text{nm}.$$

Reines CdS ist daher gelb. Licht der Wellenlänge $\lambda < 562$ nm wird absorbiert; die nichtabsorbierten Wellen ergeben die gelbe Färbung.

Beispiel 5.4.4. Rubin und Saphir

In reinem Zustand ist Al_2O_3 farblos. Das Gitter des Rubins enthält mit einem Anteil von 0,5% an Stelle von Al^{3+}-Ionen Cr^{3+}-Ionen. Dadurch tritt ein Störterm auf, der eine im Roten liegende Absorptionsbande und damit die Rotfärbung des Kristalls hervorruft.
Die Blaufärbung des Saphirs entsteht durch einen Störterm infolge von Ti^{3+}-Zusätzen.

Bilanzgleichungen der Strahlungsprozesse

Im folgenden werden für die Wahrscheinlichkeiten von Übergängen eines Elektrons während einer Sekunde folgende Größen eingeführt:

α_n Leitungsband $\rightarrow$ Haftstelle,
β_n Leitungsband $\rightarrow$ Aktivator,

γ_n Haftstelle → Leitungsband,
α_p Aktivator → Valenzband,
β_p Haftstelle → Valenzband,
γ_p Valenzband → Aktivator.

N_H bezeichnet im folgenden die Konzentration der Haftstellen, N_A die der Aktivatoren. Ferner gibt n_H die Konzentration der Elektronen in Haftstellen, p_A die der Defektelektronen in Aktivatoren an. Die Wahrscheinlichkeit für andere Übergänge sei Null.
Mit der äußeren Erzeugerquote bzw. Anregungsintensität G nach 5.2. ergibt sich unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips analog den Bilanzgleichungen (5.2./14) für die Änderung der Konzentration in den Bändern und Störstellenniveaus

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} &= G - \alpha_n n(N_H - n_H) + \gamma_n n_H - \beta_n n p_A,\\ \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} &= G - \alpha_p p(N_A - p_A) + \gamma_p p_A - \beta_p p n_H,\\ \frac{\mathrm{d}n_H}{\mathrm{d}t} &= \alpha_n n(N_H - n_H) - \gamma_n n_H - \beta_p p n_H,\\ \frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} &= \alpha_p p(N_A - p_A) - \gamma_p p_A - \beta_n n p_A.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die äußere Anregung nur in Form der Grundgitterabsorption vor sich geht.
In der Regel ist nur der Übergang vom Leitungsband zu einem Aktivatorniveau mit einer Strahlungsemission verbunden. Die anderen Übergänge erfolgen strahlungslos.
(3) kann als System von vier Gleichungen zur Bestimmung der vier Unbekannten n, p, n_H, p_A aufgefaßt werden. Lösungen existieren für Spezialfälle.
Im **stationären Fall**

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{4}$$

erhält man durch Addition der vier Gleichungen (3) und Auflösen nach der Anregungsintensität

$$G = \beta_n n p_A + \beta_p p n_H. \tag{5}$$

Die Anregung wird danach einmal für Übergänge vom Leitungsband zum Aktivatorniveau verwandt, die im allgemeinen unter Strahlungsemission verlaufen, das andere Mal dient sie strahlungslosen Übergängen der Defektelektronen vom Valenzband zur Haftstelle.
Für die **Leuchtintensität** erhält man

$$L = \beta_n n p_A. \tag{6}$$

Bezeichnet man das Verhältnis der Strahlungsenergie zur Energie der strahlungslosen Prozesse mit ε, so gilt

$$\varepsilon = \frac{\beta_n n p_A}{\beta_p p n_H}. \tag{7}$$

Nach (4) und (6) kann man für die Leuchtintensität

$$L = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} G \tag{8}$$

schreiben. Als Wirkungsfaktor bzw. **Wirkungsgrad** folgt daraus

$$\boxed{\eta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} = \frac{\beta_n n p_A}{\beta_n n p_A + \beta_p p n_H}}. \tag{9}$$

P **Probleme**

5.4.1. Wirkungsgrad und Übergangswahrscheinlichkeit

Für den Wirkungsgrad einer stationären Fluoreszenzstrahlung ergibt sich durch Messung der Intensität des anregenden und der des emittierten Lichtes $\eta = 0{,}2$. Das Medium sei mit Aktivatoren in der Konzentration $N_A = 5 \cdot 10^{22}\ \text{m}^{-3}$, mit Haftstellen in der Konzentration $N_H = 2 \cdot 10^{22}\ \text{m}^{-3}$ dotiert. Die Abstände der Störterme von den Energiebandkanten betragen $W_A - W_V = 0{,}02\ \text{eV}$, $W_L - W_H = 0{,}01\ \text{eV}$. Es werde bei Zimmertemperatur $T = 300\ \text{K}$ gemessen. Zu berechnen ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Elektronenübergängen vom Leitungsband zum Aktivator und den Übergängen der Defektelektronen vom Valenzband in eine Haftstelle.

Lösung:

Nach der dritten und vierten Gleichung (5.4./3) bestehen im stationären Falle die Beziehungen

$$\alpha_n(N_H - n_H)\, n - \beta_p n_H p = \gamma_n n_H, \tag{1}$$

$$-\beta_n p_A n + \alpha_p(N_A - p_A)\, p = \gamma_p p_A. \tag{2}$$

Hieraus folgt für das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Elektronen und der Defektelektronen

$$\frac{n}{p} = \frac{\alpha_p \gamma_n n_H (N_A - p_A) + \beta_p \gamma_p n_H p_A}{\alpha_n \gamma_p (N_H - n_H) + \beta_n \gamma_n n_H p_A}. \tag{3}$$

Weichen W_H von W_L und W_A von W_V nur wenig ab, so sind bei Zimmertemperatur die Haftstellen nur schwach mit Elektronen, die Aktivatoren nur schwach mit Defektelektronen besetzt. Daran ändert sich auch bei schwacher Einwirkung einer äußeren Strahlungsquelle nichts. Wir setzen dementsprechend voraus, daß durch die Einwirkung von außen die im thermischen Gleichgewicht stehenden Beziehungen

$$n_H \ll N_H, \quad p_A \ll N_A \tag{4}$$

nicht verändert werden. Damit erhält man für das Verhältnis der Elektronen- zur Löcherkonzentration

$$\frac{n}{p} = \frac{\alpha_p \gamma_n n_H N_A + \beta_p \gamma_p n_H p_A}{\alpha_n \gamma_p p_A N_H + \beta_n \gamma_n n_H p_A}. \tag{5}$$

Wir nehmen an, daß $\alpha_p \gamma_n$ etwa die gleiche Größenordnung wie $\beta_p \gamma_p$, $\alpha_n \gamma_p$ etwa die gleiche Größenordnung wie $\beta_n \gamma_n$ hat. Damit ergibt sich durch Einsetzen von (5) in (5.4./7) für das Verhältnis zwischen den Energien bei emittierenden und bei nichtemittierenden Prozessen

$$\varepsilon = \frac{\alpha_p \beta_n \gamma_n N_A}{\alpha_n \beta_p \gamma_p N_H}. \tag{6}$$

Da bei schwacher Anregung nur geringfügige Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht auftreten, kann man davon ausgehen, daß im stationären Gleichgewicht genähert auch die Anzahl der Elektronenübergänge zwischen dem Leitungsband und dem Haftstellenniveau in beiden Richtungen gleich ist. Das bedeutet

$$\gamma_n n_H = \alpha_n n (N_H - n_H) \quad \text{bzw.} \quad \frac{\alpha_n}{\gamma_n} = \frac{n_H}{n N_H}. \tag{7}$$

Für n kann der Gleichgewichtswert nach (5.1./16), für n_H der Gleichgewichtswert n_D nach (5.1./21a) mit $N_H = N_D$ eingesetzt werden. Es folgt

$$\frac{\alpha_n}{\gamma_n} = \frac{1}{\tilde{n}} \, e^{\frac{W_L - W_H - kT \ln \gamma_H}{kT}} \tag{8}$$

mit $W_H = W_D$, $\gamma_H = \gamma_D = \frac{1}{2}$ sowie $\tilde{n}$ nach (5.1./13a).

Als Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten bei den Defektelektronen ergibt sich in gleicher Weise:

$$\frac{\alpha_p}{\gamma_p} = \frac{1}{\tilde{n}} \, e^{\frac{W_A - W_V + kT \ln \gamma_A}{kT}}. \tag{9}$$

Wir setzen (8) und (9) in (6) ein und erhalten

$$\varepsilon = \frac{\beta_n N_A}{\beta_p N_H} \, e^{\frac{(W_A - W_V) - (W_L - W_V) + kT \ln \frac{\gamma_H}{\gamma_A}}{kT}}. \tag{10}$$

Diese Gleichung kann nach dem Verhältnis der gesuchten Übergangswahrscheinlichkeiten aufgelöst werden. In Verbindung mit (5.4./9) folgt

$$\frac{\beta_n}{\beta_p} = \frac{N_H}{N_A} \frac{\eta}{1 - \eta} \, e^{-\frac{(W_A - W_V) - (W_L - W_H) + kT \ln \frac{\gamma_H}{\gamma_A}}{kT}}. \tag{11}$$

Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen emittierenden und strahlungslosen Übergängen hängt nicht nur vom gemessenen Wirkungsgrad η, sondern auch von den Konzentrationen der Haftstellen und der Aktivatoren sowie von den Energieabständen $W_A - W_V$ und $W_L - W_H$ ab. Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$\frac{\beta_n}{\beta_p} = \frac{2 \cdot 10^{22}}{5 \cdot 10^{22}} \frac{0{,}2}{0{,}8} \exp\left[\frac{(0{,}02 - 0{,}01) \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19} - 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \ln 4}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right] = 0{,}037.$$

5.4.2. Prinzip des Lasers

Strahlungsquellen, die durch induzierte Emission einen intensiven, scharf gebündelten, kohärenten Lichtstrahl erzeugen, heißen **Laser**. Der Frequenzbereich, für den Laser angeboten werden, erstreckt sich vom Infraroten über das Sichtbare bis zum Ultravioletten. Nach dem gleichen Prinzip können elektromagnetische Wellen bis zum Meterbereich verstärkt werden. Die hierzu entwickelten Geräte heißen **Maser**.

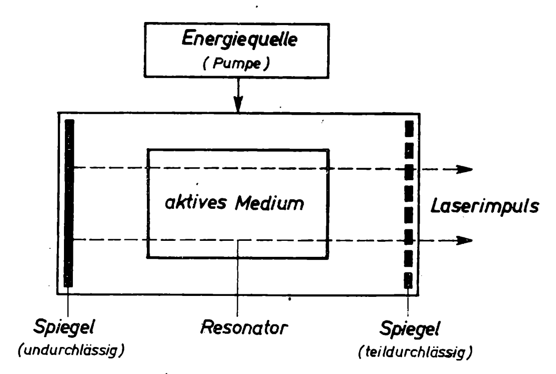


Bild 5.4.4. Prinzipieller Aufbau des Lasers

Laser bzw. Maser bestehen nach Bild 5.4.4 aus dem Resonatorraum mit dem **aktiven Medium** und der äußeren Energiequelle. Das aktive Medium befindet sich im elektromagnetischen Feld des Resonators, der z. B. von zwei Spiegeln gebildet wird. Er ist so auf die von der Energiequelle eingestrahlte Welle abgestimmt, daß die Phase der im aktiven Medium induzierten Strahlung mit der Phase der auslösenden Welle übereinstimmt und das emittierte Licht wieder in das aktive Medium zurückgekoppelt wird. Damit läßt sich erreichen, daß die Ausstrahlung der Lichtquanten durch das aktive Medium in Form kurzzeitiger, verstärkter Impulse erfolgt.

Bei der induzierten Emission finden im aktiven Medium Elektronenübergänge zwischen vier Energieniveaus statt (vgl. Bild 5.4.2). Durch die einfallende Energie werden die Elektronen vom Grundzustand *0* auf das Anregungsniveau *3* gepumpt (a). Auf dem Anregungsniveau verweilen die Elektronen nur kurze Zeit (Größenordnung 10^{-7} s). Sie werden durch Haftstellen eingefangen und fallen dabei auf das metastabile Zwischenniveau *2* herab (b). Der Zustand *2* kann bis zu mehreren Millisekunden aufrechterhalten werden. Bei starker Pumpleistung vom Niveau *0* in das Niveau *3* läßt sich dadurch eine Überbesetzung des metastabilen Niveaus *2* erreichen. In diesem Zustand reichen bereits wenige von außen zugeführte Photonen zur Induzierung des lawinenartig ablaufenden Strahlungsprozesses (c). Dabei gehen die Elektronen in das Aktivatorniveau *1* über. Von hier kehren sie strahlungslos auf das Ausgangsniveau *0* zurück (d).

Die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang zwischen zwei Energiezuständen *1* und *2* unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Strahlungsfeldes mit der magnetischen Flußdichte B ist nach der quantenmechanischen Störungsrechnung im stationären Gleichgewicht, bezogen auf die Zeiteinheit und je Elektron,

$$\delta_{\mathrm{n}} = \frac{m_{\mathrm{m}}{}^2 B^2}{\mu_0{}^2 \hbar^2} \, \frac{1}{\Delta W_1 + \Delta W_2} \,. \tag{1}$$

Darin geben

$$\Delta W_1 = \hbar \, \Delta\omega_1, \quad \Delta W_2 = \hbar \, \Delta\omega_2 \tag{2}$$

die Breite der Energieniveaus an, m_m bedeutet das magnetische Moment des Elektrons im Energiezustand *1*, μ_0 kennzeichnet die magnetische Feldkonstante. Bestimmen Sie den Besetzungsüberschuß für einen Laser mit den folgenden Daten:

$$\Delta\omega_1 = \Delta\omega_2 = 2 \cdot 10^{11}\,\mathrm{s}^{-1}, \quad m_\mathrm{m} = 1{,}5 \cdot 10^{-29}\,\mathrm{V\,s\,m}.$$

Der Gütefaktor des Hohlraumresonators (vgl. [4] 5.3.6.) sei

$$Q = 2\pi \frac{W}{P_\mathrm{V}} f = \omega \frac{W}{P_\mathrm{V}} = 10^{22}.$$

Darin gibt W die Energie im Resonatorraum V, P_V die Verlustleistung, somit P_V/f (f Lichtfrequenz) die verlorene Energie während einer Periode an. Das Resonatorvolumen sei $V = 10^{-5}\,\mathrm{m}^3$. Berechnen Sie den für den Betrieb des Lasers erforderlichen Besetzungsüberschuß.

Lösung:

Wir betrachten die Energieniveaus *1* und *2* nach Bild 5.4.2 mit $W_2 > W_1$. n_2 gebe die Anzahl besetzter Plätze im oberen, n_1 im unteren Niveau an. Das einzelne Photon hat die Energie $\hbar\omega$. Die von den Atomen des aktiven Mediums nach außen abgegebene Energie ist proportional der

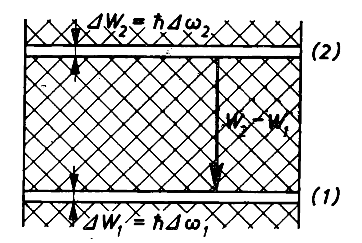


Bild 5.4.5. Zur Breite ΔW_1 und ΔW_2 der Energieniveaus *1* und *2*

Differenz $n_2 - n_1$ zwischen den Atomen, die ein Photon $\hbar\omega$ emittieren, und denen, die ein Photon $\hbar\omega$ absorbieren können. Nach (1) erhält man somit für die je Sekunde vom aktiven Medium abgegebene Energie

$$P = (n_2 - n_1)\,\hbar\omega\,\frac{m^2B^2}{\hbar(\Delta W_1 + \Delta W_2)}. \tag{3}$$

Darin ergibt sich

$$\omega = \frac{W_2 - W_1}{\hbar} \tag{4}$$

aus der Differenz der Energieniveaus *1* und *2* nach Bild 5.4.5. An der Begrenzung des Resonators geht Energie verloren. Die Größe dieser Verlustleistung läßt sich aus dem Gütefaktor Q des Resonators berechnen. Nach [4] 5.3.6. und nach der Gleichung für die Energie des elektromagnetischen Feldes (vgl. [4] (1.4./21a)) erhält man

$$P_\mathrm{V} = \frac{\omega}{Q}\frac{B^2}{2\mu_0}V. \tag{5}$$

Die ausgestrahlte Energie muß die Energieverluste übertreffen:

$$P > P_\mathrm{V}. \tag{6}$$

Wir formen diese Forderung in eine Bedingungsgleichung für die Besetzungszahlen n_1 und n_2 um. Es folgt

$$n_2 - n_1 > \frac{\Delta W_1 + \Delta W_2}{2\mu_0 m_m{}^2 Q} V = \frac{\hbar(\Delta\omega_1 + \Delta\omega_2)}{2\mu_0 m_m{}^2 Q} V. \qquad (7)$$

Für den Betrieb des Lasers ist somit erforderlich, daß das höher gelegene Niveau gegenüber dem tiefer liegenden einen hinreichend großen Besetzungsüberschuß aufweist.
Unter den vorgegebenen Bedingungen folgt

$$n_2 - n_1 > \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 4 \cdot 10^{11}}{2 \cdot 1{,}257 \cdot 10^{-6} \cdot (1{,}5 \cdot 10^{-29})^2 \cdot 10^{22}} 10^{-5} = 7{,}5 \cdot 10^{13}.$$

5.4.3. Mottsches Exziton

Die bei der Grundgitterabsorption gebildeten Quasiteilchen Elektron und Defektelektron ziehen sich infolge ihrer entgegengesetzten Ladungen an. Hierdurch kann ein gebundenes Paar aus Elektron und Defektelektron entstehen, das als Exziton bezeichnet wird. Es bewegt sich als elektrisches neutrales Quasiteilchen durch den Kristall und transportiert dabei Energie. Sie wird bei der Rekombination, wenn das Elektron in die Elektronenlücke des Valenzbandes zurückkehrt, wieder abgegeben. Die Anregungsenergie für die Bildung eines Exzitons ist kleiner als die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband.
Im Grenzfall des MOTTschen bzw. schwach gebundenen Exzitons ist die Anziehungsenergie

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_0} \qquad (1)$$

so klein, daß der mittlere Abstand $2r_0$ zwischen Elektron und Defektelektron groß gegen die Gitterkonstante ist.
Messungen (vgl. [39] bis [42]) des Exzitonenspektrums von GaAs bei $T = 21$ K zeigen eine Serie, die durch die Formel

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \bar{\nu}_0 - \frac{\bar{\nu}_1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \qquad (2)$$

mit

$$\bar{\nu}_0 = 1{,}225 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}, \quad \bar{\nu}_1 = 2{,}74 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1} \qquad (2a)$$

wiedergegeben wird.
Bestimmen Sie daraus die Breite ΔW der Energielücke und den Exzitonenradius r_0.

Lösung:

Die Energieniveaus des Exzitons befinden sich zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Bei Zuführung ausreichender Energie an das Exziton können sich beide Teilchen unabhängig voneinander durch den Kristall bewegen, und das Exziton zerfällt in ein Elektron und ein Defektelektron.
Verglichen mit dem Wasserstoffatom, entspricht das Niveau der Ionisierungsenergie der Kante W_L des Leitungsbandes. An die Stelle des Wasserstoffkernes tritt beim Exziton die effektive Masse m_p, an die Stelle der Elektronenmasse die effektive Masse m_n. Für die Energieniveaus des Exzitons erhält man damit (vgl. [2] (4.3./214) bzw. (5.1.7./6))

$$W_n = W_L - \frac{\mu e^4}{32\pi^2\hbar^2\varepsilon^2_0\varepsilon_r{}^2 n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots). \qquad (3)$$

Darin bedeutet

$$\mu = \frac{m_p m_n}{m_p + m_n} \tag{4}$$

die reduzierte Masse des Exzitons. Der Grundzustand ist durch $n = 1$ gegeben. Bild 5.4.6 zeigt die Energieniveaus des Exzitons.

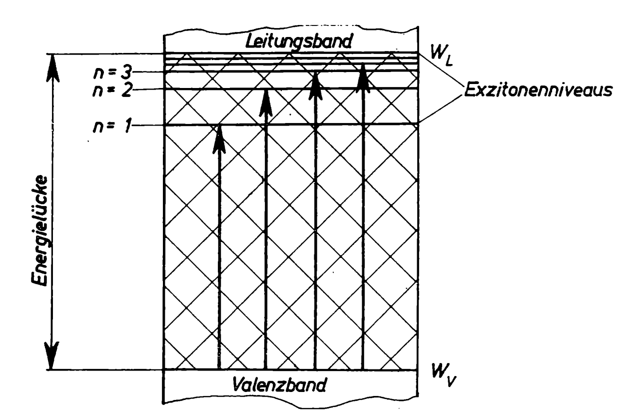


Bild 5.4.6. Energieniveaus des MOTTschen Exzitons

In der Regel werden Übergänge zwischen der oberen Valenzbandkante W_V und einem Exzitonenniveau beobachtet. Die aufzuwendende Energie beträgt dabei, wie aus dem Vergleich mit (5.1.7./7) bzw. dem Wasserstoffatom folgt,

$$\Delta W_n = \Delta W - \frac{\pi e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 n^2} = \Delta W - \frac{\mu}{\varepsilon_r^2 m_e} \frac{1}{n^2} \cdot 13{,}6 \text{ eV}. \tag{5}$$

Darin bedeutet $\Delta W = W_L - W_V$ die Breite der Energielücke.
Wegen

$$\frac{13{,}6 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} \text{ m}^{-1} = 1{,}09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

erhält man als Wellenzahl der Absorptionslinien

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta W}{hc} - \frac{\mu}{\varepsilon_r^2 m_e} \cdot 1{,}09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \cdot \frac{1}{n^2}. \tag{6}$$

Durch Vergleich mit (2) folgt für die Breite der Energielücke

$$\Delta W = hc\bar{\nu}_0, \tag{7}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$\Delta W = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1{,}225 \cdot 10^6}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} \text{ eV} = 1{,}52 \text{ eV}$$

(vgl. Tab. 5.1.1).

Die Bindungsenergie des Exzitons ergibt sich aus dem zweiten Summanden in (5) mit $n = 1$. Sie setzt sich nach der allgemeinen Theorie der Kreisbewegung aus der negativ zu zählenden potentiellen Energie und der positiven kinetischen Energie zusammen. Im Gleichgewicht ist die potentielle Energie dem Betrage nach doppelt so groß wie die Gesamt- bzw. Bindungsenergie. Aus (1) und (5) folgt daher

$$U(r_0) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_0} = -\frac{\mu e^4}{16\pi^2\hbar^2\varepsilon_0{}^2\varepsilon_r{}^2} \tag{8}$$

bzw.

$$U(r_0) = -2hc\bar{\nu}_1 = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_0}. \tag{9}$$

Durch Auflösen nach r_0 ergibt sich der Radius des Exzitons

$$r_0 = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_0\varepsilon_r}{e^2}\left(\frac{1}{m_n} + \frac{1}{m_p}\right). \tag{10}$$

Aus der Messung der Wellenzahlen nach (2) folgt für den Radius des Exzitons

$$r_0 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r hc\bar{\nu}_1}. \tag{11}$$

Mit den vorgegebenen Größen erhalten wir

$$r_0 = \frac{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}{8\pi \cdot 10{,}24 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 2{,}74 \cdot 10^3}\ \mathrm{m} = 20{,}6\ \mathrm{nm}.$$

5.4.4. Photospannung im Halbleiter

Durch Bestrahlung eines Halbleiters wird in diesem eine Photospannung erzeugt. Es werde eine Probe untersucht, in der durch Bestrahlung nach Bild 5.4.7 die Photospannung $U = 8{,}5$ mV

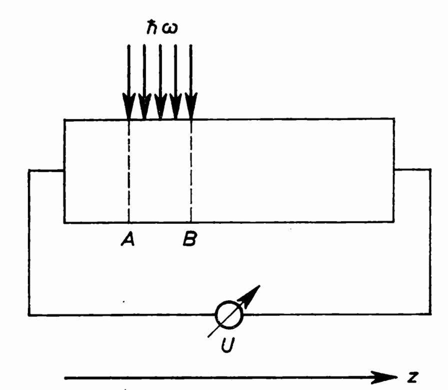


Bild 5.4.7. Photospannung U bei der Bestrahlung eines Halbleiters

hervorgerufen wird. Die Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in der bestrahlten Zone betrage $\Delta\sigma = 25 \cdot 10^3\ \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}$. Im thermischen Gleichgewicht sei die spezifische elektrische Leitfähigkeit an der Stelle A $\sigma_{0A} = 5{,}0 \cdot 10^3\ \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}$. Das Verhältnis der Beweglichkeiten von

Elektronen und Defektelektronen sei $\frac{b_n}{b_p} = 2{,}4$. Welcher Wert ergibt sich auf Grund der gemessenen Photospannung für die spezifische elektrische Leitfähigkeit an der Stelle B?

Lösung:

Nach der Gleichung (3.3.1./5) für die elektrische Leitfähigkeit und der Gleichung (5.2./7) für die Dichte des Diffusionsstromes erhalten wir auf Grund des OHMschen Gesetzes für die elektrische Feldstärke

$$\boldsymbol{E} = \frac{D_p \operatorname{grad} p - D_n \operatorname{grad} n}{b_n n + b_p p}. \tag{1}$$

Wir beschränken uns auf den eindimensionalen Fall nach Bild 5.4.7. Werden die Diffusionskoeffizienten nach der EINSTEIN-Beziehung eingesetzt, so folgt durch Integration für die erzeugte Photospannung

$$U = \frac{kT}{e} \oint \frac{b_p \frac{dp}{dz} - b_n \frac{dn}{dz}}{b_n n + b_p p} \, dz. \tag{2}$$

Das Integral ist über den gesamten geschlossenen Stromkreis zu erstrecken. Beachtet man in (2)

$$p = p_0 + \Delta p, \quad n = n_0 + \Delta n$$

nebst

$$\Delta n = \Delta p, \quad p_0 n_0 = n_E^2$$

und daraus folgend

$$dp_0 = -\frac{p_0}{n_0} \, dn_0,$$

so ergibt sich

$$U = -\frac{kT}{e} \oint \frac{b_p p_0 + b_n n_0}{n_0(b_n n + b_p p)} \frac{dn_0}{dz} \, dz + \frac{kT}{e} \oint \frac{b_p - b_n}{b_n n + b_p p} \frac{d\,\Delta n}{dz} \, dz. \tag{3}$$

Wegen

$$\oint dz = 0 \tag{4}$$

kann man

$$-\oint \frac{b_p p_0 + b_n n_0}{n_0(b_n n + b_p p)} \, dn_0 = \oint \frac{(b_n + b_p)\,\Delta n}{n_0(b_p n + b_p p)} \, dn_0 \tag{5}$$

schreiben und erhält damit aus (2)

$$U = U_1 + U_2 \tag{6}$$

mit

$$U_1 = \frac{kT}{e} \oint \frac{b_n + b_p}{b_n n + b_p p} \frac{\Delta n}{n_0} \, dn_0, \tag{6a}$$

$$U_2 = \frac{kT}{e} \oint \frac{b_p - b_n}{b_n n + b_p p} \, d\,\Delta n. \tag{6b}$$

Der erste Summand verschwindet, wenn im Stromkreis keine Inhomogenitäten und im Zusammenhang damit keine Schwankungen der Elektronenkonzentration $n_0 = n_0(z)$ auftreten. Mit dem zweiten Summanden werden die Schwankungen in der Elektronenkonzentration infolge unterschiedlicher Intensität bei der Bestrahlung bzw. unterschiedlicher Lumineszenzeigenschaften des Materials erfaßt.

Wir erstrecken die Integration über den bestrahlten Anteil des Stromkreises. Die Gleichgewichtskonzentration p_0 kann an den bestrahlten Stellen gegen die Abweichung $\Delta p = \Delta n$ vernachlässigt werden. Damit folgt aus (6a)

$$U_1 = \frac{kT}{e} \int_A^B \frac{b_n + b_p}{b_n n_0 + (b_n + b_p)\,\Delta n} \frac{\Delta n}{n_0}\, dn_0 = \frac{kT}{e} \frac{b_n + b_p}{b_n} \int_A^B \frac{dn_0}{n_0 \left(n_0 + \frac{b_n + b_p}{b_n} \Delta n\right)}. \tag{7}$$

Beachtet man die Verknüpfung zwischen der Konzentrationsänderung und der Leitfähigkeitsänderung nach (3.3.2./5)

$$\Delta\sigma = e(b_n + b_p)\,\Delta n, \tag{8}$$

so erhält man durch Auswertung des Integrals

$$U_1 = \frac{kT}{e} \ln \frac{1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0A}}}{1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0B}}}. \tag{9}$$

U_1 ist nur dann von Null verschieden, wenn die elektrischen Leitfähigkeiten im thermischen Gleichgewicht an den beiden Grenzen der Bestrahlung voneinander abweichen.

Das Integral (6b) liefert wesentliche Beiträge an den Stellen stärkster Änderung der Elektronenkonzentration, d. h. an den Bestrahlungsgrenzen. Demzufolge wird (6b) in zwei Teilintegrale von $A - \Delta z$ bis $A + \Delta z$ und $B - \Delta z$ bis $B + \Delta z$ zerlegt. Die übrigen Beiträge werden vernachlässigt. Es folgt

$$U_2 = \frac{kT}{e} \frac{b_p - b_n}{b_p - b_n} \left[\int_{A-\Delta z}^{A+\Delta z} \frac{d\,\Delta n}{\Delta n + \frac{b_n n_0}{b_n + b_p}} + \int_{B-\Delta z}^{B+\Delta z} \frac{d\,\Delta n}{\Delta n + \frac{b_n n_0}{b_n + b_p}} \right]. \tag{10}$$

Im Grenzfall $\Delta z \to 0$ ergibt sich durch Auswertung der Integrale

$$U_2 = \frac{kT}{e} \frac{b_p - b_n}{b_p + b_n} \ln \frac{\Delta n + \frac{b_n}{b_n + b_p} n_{0A}}{\Delta n + \frac{b_n}{b_n + b_p} n_{0B}} \frac{n_{0B}}{n_{0A}}.$$

Durch Umformung erhält man hieraus, wenn die Verknüpfung (8) berücksichtigt wird,

$$U_2 = \frac{kT}{e} \frac{b_p - b_n}{b_p + b_n} \ln \frac{1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0A}}}{1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0B}}}. \tag{11}$$

Damit ergibt sich aus (6) für die gesamte Photospannung

$$U = \frac{2b_p}{b_p + b_n} \frac{kT}{e} \ln \frac{1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0A}}}{1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0B}}}. \tag{12}$$

Durch Auflösen nach σ_{0B} folgt

$$\sigma_{0B} = \Delta\sigma \frac{\exp\left(\left[1 + \frac{b_n}{b_p}\right] U \frac{e}{2kT}\right)}{1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0B}} - \exp\left(\left[1 + \frac{b_n}{b_p}\right] U \frac{e}{2kT}\right)}. \tag{13}$$

Wir setzen die vorgegebenen Werte ein und erhalten

$$\sigma_{0B} = 25 \cdot 10^3 \frac{\exp\left(3{,}4 \cdot 8{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1{,}60 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right)}{1 + \frac{25 \cdot 10^3}{5 \cdot 10^3} - \exp\left(3{,}4 \cdot 8{,}5 \cdot 10^{-3} \frac{1{,}60 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right)} \Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$$

$$= 10{,}3 \cdot 10^3\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}.$$

A

Aufgaben

A 5.4.1. In einem Kristall beträgt der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband $\Delta W = 2{,}85$ eV. Bei welcher Wellenlänge liegt die Absorptionskante?

A 5.4.2. Die Intensität des durchgehenden Lichtes zeigt bei $\lambda_0 = 0{,}469$ µm eine Absorptionskante. Außerdem tritt bei $\lambda = 0{,}863$ µm ein Intensitätsminimum auf. Deuten Sie dieses Meßergebnis.

A 5.4.3. In einem Kristall liegt das Haftstellenniveau 0,035 eV unterhalb der Leitungsbandkante, das Aktivatorniveau 0,025 eV oberhalb der Valenzbandkante. Die Absorptionskante liegt bei $\lambda_0 = 0{,}645$ µm. Berechnen Sie die Frequenzen der durch strahlungslose Übergänge erzeugten Phononenschwingungen, die Größe der STOKESschen Verschiebung sowie die Wellenlänge der fluoreszierenden Strahlung.

A 5.4.4. Der Wirkungsgrad einer stationären Fluoreszenzstrahlung beträgt $\eta = 0{,}65$, die Konzentration der Haftstellen $N_H = 8 \cdot 10^{21}\,\mathrm{m}^{-3}$, die der Aktivatoren $N_A = 5 \cdot 10^{22}\,\mathrm{m}^{-3}$. Zu berechnen ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen emittierenden und strahlungslosen Prozessen, wenn der Abstand des Haftstellenniveaus von der Leitungsbandkante gleich dem Abstand des Aktivatorniveaus von der Valenzbandkante ist.

A 5.4.5. Welchen Gütefaktor muß der Resonator in einem Laser mindest erreichen, wenn für den Betrieb ein Besetzungsüberschuß $n_2 - n_1 = 10^{14}$ erforderlich ist. Das magnetische Moment eines Elektrons im Festkörper beträgt $m_m = 5 \cdot 10^{-29}$ Vsm, die Frequenzbreite der beiden Energieniveaus übereinstimmend $\Delta\omega = 4 \cdot 10^{11}\,\mathrm{s}^{-1}$. Der Resonatorraum hat das Volumen $V = 20\,\mathrm{cm}^3$.

A 5.4.6. Stellen Sie aus den Werten nach Tab. 5.1.1 und Tab. 5.1.4 die quantitative Formel für die Wellenzahlen des Spektrums der MOTTschen Exzitonen in GaAs am absoluten Nullpunkt auf. Vergleichen Sie das Ergebnis mit den Meßwerten

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - \frac{\bar{\nu}_1}{n^2}, \quad \bar{\nu}_0 = 1{,}22 \cdot 10^6\,\mathrm{m}^{-1}; \quad \bar{\nu}_1 = 2{,}74 \cdot 10^3\,\mathrm{m}^{-1}$$

und begründen Sie die Abweichung.

A 5.4.7. In Kupfer(I)-oxid wird für die Wellenzahlen des Exzitonenspektrums die Serie

$$\bar{\nu} = \left(1{,}7508 \cdot 10^6 - \frac{800{,}0}{n^2}\right) \mathrm{m}^{-1}$$

gemessen. Berechnen Sie die Breite der Bandlücke und die Bindungsenergie des Exzitons.

A 5.4.8. Berechnen Sie zur vorangegangenen Aufgabe den Exzitonenradius. Die Dielektrizitätszahl beträgt $\varepsilon_r = 10$.

A 5.4.9. Berechnen Sie die erzeugte Photospannung zwischen den Punkten A und B eines Halbleiters bei Zimmertemperatur $T = 300$ K, wenn im bestrahlten Teil der Probe die Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma = 0{,}15\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$ gemessen wird. Ohne Bestrahlung sei die elektrische Leitfähigkeit im Punkte A σ_{0A} $0{,}75\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$, im Punkte B $\sigma_{0B} = 0{,}90\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$.

Das Verhältnis der Elektronenbeweglichkeiten beträgt $\dfrac{b_n}{b_p} = 1{,}5$.

A 5.4.10. Entwickeln Sie die Formeln für die Photospannung unter den Voraussetzungen a) $\dfrac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \ll 1$ und b) $\dfrac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \gg 1$.

A 5.4.11. In n-Germanium werde bei $T = 300$ K der mittlere Teil der Probe derart bestrahlt, daß die Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma = 500\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$ beobachtet wird. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit beträgt ohne Bestrahlung am Querschnitt $A\sigma_{0A} = 2\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$, am Querschnitt B $\sigma_{0B} = 0{,}2\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$. Wie groß ist die erzeugte Photospannung zwischen den Punkten A und B (Werte nach Tab. 5.1.4)?

A 5.4.12. Wie groß ist in n-Germanium bei $T = 300$ K die Photospannung zwischen zwei Punkten A und B für $\sigma_{0A} = 200\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$, $\sigma_{0B} = 250\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$, $\Delta\sigma = 0{,}5\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$?

Lösung der Aufgaben

A 1.1.1. $a = 0{,}408$ nm.

A 1.1.2. $a = 0{,}287$ nm.

A 1.1.3. $a = 0{,}629$ nm.

A 1.1.4. Infolge der Verschachtelung zweier Gitter sind in einer Elementarzelle zwei Gitterbausteine, ein Natrium- und ein Chlorion, enthalten.

A 1.1.5. $a = \sqrt[3]{\dfrac{4(m_{\mathrm{Zn}} + m_{\mathrm{S}})}{d_{\mathrm{ZnS}}}}$, $a = 0{,}542$ nm.

A 1.1.6. $\Omega_0' = 2{,}11 \cdot 10^{31}\ \mathrm{m}^{-3}$.

A 1.1.7. $\sqrt{a_i^2} = \dfrac{1}{2}\sqrt{2}a = 0{,}399$ nm ($i = 1, 2, 3$).

A 1.1.8. Natrium: $0, 0, 0; \dfrac{1}{2}, \dfrac{1}{2}, 0; \dfrac{1}{2}, 0, \dfrac{1}{2}; 0, \dfrac{1}{2}, \dfrac{1}{2};$

Chlor: $\dfrac{1}{2}, \dfrac{1}{2}, \dfrac{1}{2}; 0, 0, \dfrac{1}{2}; 0, \dfrac{1}{2}, 0; \dfrac{1}{2}, 0, 0.$

A 1.1.9. 0,273 nm.

A 1.1.10. kubisch-raumzentriert 0,68, kubisch-flächenzentriert 0,74 (dichteste Kugelpackung).

A 1.1.11. 0,34.

A 1.1.12. $d = 3{,}51\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$, Abstand nächster Nachbarn 0,154 nm.

A 1.1.13. kubisch-flächenzentriert $z = 12$, kubisch-raumzentriert $z = 8$, hexagonal dichteste Kugelpackung $z = 12$.

A 1.1.14. Es sind die Lösungen der Gleichung $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ mit ganzzahligen Werten zu bestimmen: $z_1 = 6$, $z_2 = 12$, $z_3 = 8$, $z_4 = 6$, $z_5 = 24$, $z_6 = 24$.

A 1.1.15. $\dfrac{1}{2}\sqrt{2}\,a = 0{,}288$ nm.

A 1.1.16. $r_0 = \dfrac{\sqrt{3}}{4}\,a = 0{,}433\,a$.

A 1.1.17. $r_0 = 0{,}234$ nm.

A 1.1.18. $\boldsymbol{k} = (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{b}_1)\, \boldsymbol{a}_1 + (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{b}_2)\, \boldsymbol{a}_2 + (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{b}_3)\, \boldsymbol{a}_3,$

$$\boldsymbol{k} = \frac{(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{a}_1)\, \boldsymbol{b}_1 + (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{a}_2)\, \boldsymbol{b}_2 + (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{a}_3)\, \boldsymbol{b}_3}{2\pi}.$$

A 1.1.19. $\Omega_0' = 1{,}57 \cdot 10^{31}\ \mathrm{m}^{-3}$.

A 1.2.1. $\lambda = 0{,}408$ nm, 0,273 nm, 0,163 nm, 0,131 nm, 0,091 nm.

A 1.2.2. $(h_1\, h_2\, h_3) = (2\ \bar{2}\ 1)$.

A 1.2.3. $\cos\alpha' = \frac{1}{\sqrt{35}},\ \cos\beta' = -\frac{3}{\sqrt{35}},\ \cos\gamma' = \frac{5}{\sqrt{35}}.$

A 1.2.4. $\delta_{1-35} = \delta_{135} = \frac{a}{\sqrt{35}} = 0{,}069$ nm.

A 1.2.5. (1 0 0).

A 1.2.6. $\vartheta = 17{,}84°;\ 25{,}67°;\ 32{,}04°;\ 37{,}78°;\ 43{,}24°;\ 48{,}61°;\ 60{,}04°;\ 66{,}78°;\ 75{,}63°.$

A 1.2.7. $\lambda = 0{,}1225$ nm.

A 1.2.8. $n = 1{,}08,\ W_{\mathrm{pot}} = -17$ eV.

A 1.2.9. $\lambda = 8{,}4 \cdot 10^{-14}\ \mathrm{m} \ll a.$

A 1.2.10. $W_{\mathrm{kin}} = 0{,}08$ eV, $v < 3{,}9 \cdot 10^3\ \mathrm{m\ s^{-1}}$.

A 1.2.11. a) $l = 2$: 22,2°, $l = 3$: 42,4°, $l = 4$: 70,5°.
b) $l = 1$: 14,4°, $l = 2$: 29,9°, $l = 3$: 48,4°, $l = 4$: 83,8°.

A 1.2.12. $|F|^2 = f^2[|1 + \cos\pi(h_1 + h_2) + \cos\pi(h_1 + h_3) + \cos\pi(h_2 + h_3)|^2 + |\sin\pi(h_1 + h_2) + \sin\pi\,(h_1 + h_3) + \sin\pi(h_2 - h_3)|^2].$
Sind h_1, h_2, h_3 teilweise gerade und teilweise ungerade, so ist $F = 0$. Sind h_1, h_2, h_3 entweder alle gerade oder alle ungerade, so ist $F \neq 0$; $F(1\ 1\ 0) = 0$, $F(1\ 1\ 1) \neq 0$.

A 2.1.1. s-Zustände mit antiparallelen Spins, abgesättigt; die zwei p-Zustände mit $n = 2$, $l = 1$, $m = 1, 0, -1$, $s = \pm\frac{1}{2}$ sind nicht abgesättigt und können jeder an einer Elektronenpaarbildung teilnehmen. Im Grundzustand wäre C daher zweiwertig.

A 2.1.2. s-Zustände abgesättigt; die drei 2p-Zustände können mit parallelen Spins auftreten und daher jeder an einer Elektronenpaarbildung teilnehmen. Stickstoff ist daher dreiwertig.

A 2.1.3. Silizium: $(3s)^2$, $(3p)^2$, vierwertig; Germanium: $(4s)^2$, $(4p)^2$, vierwertig; Zinn: $(5s)^2$, $(5p)^2$ vierwertig.

A 2.1.4. Gallium: $(4s)^2$, $(4p)^1$, Arsen: $(4s)^2$, $(4p)^3$, insgesamt vier Elektronen im s-Zustand, vier Elektronen im p-Zustand, die kovalente Bindungen eingehen können.
Indium: $(5s)^2$, $(5p)^1$, Antimon: $(5s)^2$, $(5p)^3$, vier kovalente Bindungen wie beim GaAs.

A 2.1.5. $\varepsilon = -4{,}2$ eV.

A 2.1.6. 1 eV/Molekül = 23,0 kcal mol^{-1} = 96,3 kJ mol^{-1},
1 kcal mol^{-1} = 4,19 kJ mol^{-1} = 0,0434 eV/Molekül,
1 kJ mol^{-1} = 0,0104 eV/Molekül.

A 2.1.7. 61,0 kcal mol^{-1} = 255 kJ mol^{-1} bzw.
103,0 kcal mol^{-1} = 431 kJ mol^{-1}.

A 2.1.8. $$\Phi = -\frac{N}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{Z^2e^2}{r} \cdot 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \mp \cdots\right) = -\frac{N}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{Z^2e^2}{r}\, 2\ln 2,$$
$\alpha = 2\ln 2 = 1{,}386.$

A 2.1.9. $r_0 = 0{,}433a$, $-U_0 = 711$ kcal mol^{-1} = 2977 kJ mol^{-1}.

A 2.1.10. $\varkappa = 1{,}64 \cdot 10^{-11}$ m^2 N^{-1}.

A 2.1.11 a) $\alpha = 1{,}46$, b) $\alpha = 1{,}75$.

A 2.1.12. $U = 769$ kcal mol^{-1} = 3220 kJ mol^{-1}, Meßwert 852 kcal mol^{-1} = 3570 kJ mol^{-1}.

A 2.1.13 $\delta = 1{,}18 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa$ nach 2.1.2.

A 2.1.14. $U_\mathrm{E} = \frac{1}{8} N_\mathrm{A} a^3 \varkappa P^2$, $U_\mathrm{E} = 0{,}47$ J kmol^{-1}.

A 2.1.15. $S_{44} = \frac{1}{C_{44}}$, $S_{11} = \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{C_{11} - C_{12}}} + \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{C_{11} + 2C_{12}}}$,

$$S_{12} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{\sqrt{C_{11} + 2C_{12}}} - \frac{1}{\sqrt{C_{11} - C_{12}}}\right).$$

A 2.1.16. Die x-Achse wird gegen die z-Achse um 0,038° verschert.

A 2.1.17. $\varkappa = -\frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P}$. Wegen $\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V$ folgt $\frac{1}{\varkappa} = V \frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}$.

$$\varkappa = \frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}r^2} f'^2(a) \frac{n^2}{9N^2a^4}, \text{ da } \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right) = 0 \text{ ist. Es folgt}$$

$$\varkappa = \left[-\frac{m(m+1)}{r_0^{m+2}} A + \frac{n(n+1)}{r_0^{n+2}} B\right] f'^2(a) \frac{s^2}{9N^2a^4}.$$

A 2.1.18. $\varkappa = 2{,}26 \cdot 10^{-11}$ m^2 N^{-1}.

A 2.1.19. $u = u_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega_K t - Kz)}$, $v_\mathrm{sL} = \sqrt{\frac{C_{11}}{d}}$.

A 2.1.20. $v = v_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega_K t - Kx)}$, $v_\mathrm{sT} = \sqrt{\frac{C_{44}}{d}}$.

A 2.1.21. $V_\mathrm{sL} = \sqrt{\frac{C_{11}}{d}} = 4{,}4$ km s^{-1}, $v_\mathrm{sT} = \sqrt{\frac{C_{44}}{d}} = 2{,}9$ km s^{-1}.

A 2.1.22. $v_\mathrm{sT2} = \sqrt{\frac{C_{44}}{d}} = 2{,}9$ km s^{-1}.

A 2.2.1. $\varepsilon = 1{,}16 \cdot 10^{-18}$ J.

A 2.2.2. $\frac{w}{2\pi} = 1{,}00 \cdot 10^{10}$ Hz, $\frac{w}{\omega} = 1{,}52 \cdot 10^{-5}$.

A 2.2.3. $\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{K}$, $K = \frac{w}{v_\mathrm{s}}$; $p = 2{,}05 \cdot 10^{-27}$ kg m s^{-1}.

A 2.2.4. $\frac{w}{2\pi} = f = 4{,}32 \cdot 10^9$ Hz, $v_\mathrm{s} = 1450$ m s^{-1}.

A 2.2.5. $\alpha' = 6{,}0 \cdot 10^{-5}$.

A 2.2.6. $\mathrm{d}n = -\frac{\alpha' Z^2 e^2}{180\pi k \varepsilon_0 r_0} (n-1)^2$.

A 2.2.7. $f(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 3100$.

A 2.2.8. $\mathrm{d}\nu = 10^{22} \cdots 10^{23}$ Hz (gesamter Frequenzbereich).

A 2.2.9. $U_0 = 354R = 704$ kcal kmol^{-1} = 2945 kJ kmol^{-1}.

A 2.2.10. $\nu_\mathrm{g} = 3{,}75 \cdot 10^{12}$ Hz.

A 2.2.11. $C = 5{,}943$ kcal kmol^{-1} K^{-1} = 24,88 kJ kmol^{-1} K^{-1}.

A 2.2.12. $C = 0{,}456\, R = 0{,}906$ kcal kmol^{-1} K^{-1} = 3,79 kJ kmol^{-1} K^{-1},
$c = 0{,}0336$ kcal kg^{-1} K^{-1} = 0,141 kJ kg^{-1} K^{-1}.

A 2.2.13. $\varepsilon = 6{,}62 \cdot 10^{-30}$ J.

A 2.2.14. $C = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ kcal kmol^{-1} = $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ kJ kmol^{-1}.

A 2.2.15. $\dfrac{\Delta C}{C} = 0{,}0038$.

A 2.2.16. $\dfrac{1}{T_D}\dfrac{dT_D}{dV} = 161\ \mathrm{m}^{-3}$, $\dfrac{dT_D}{dV} = 5{,}07 \cdot 10^4\ \mathrm{K\,m}^{-3}$.

A 2.2.17. $C_p - C_V = -T\dfrac{\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \dfrac{\alpha^2}{\varkappa} VT.$

A 2.2.18. $\lambda = 54{,}5$ nm.

A 2.2.19. $\gamma = 1{,}03$.

A 2.2.20. $\Delta T_D = 0{,}45$ K.

A 3.1.1. $\dfrac{n}{N} = 5{,}7 \cdot 10^{-12}$.

A.3.1.2. $\dfrac{n}{N} = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$.

A 3.1.3. $\dfrac{n}{N} = 8{,}8 \cdot 10^{-6}$, $2n = 2{,}8 \cdot 10^5$.

A 3.1.4. $\dfrac{n}{N} = 1{,}44 \cdot 10^{-5}$, $2n = 4{,}6 \cdot 10^5$.

A 3.1.5. 4 Zwischengitterplätze je Elementarwürfel, $N' = N$.

A 3.1.6. 6 Zwischengitterplätze je Elementarwürfel, $N' = 1{,}5N$.

A 3.1.7. $\dfrac{n}{N} = 4{,}8 \cdot 10^{-5}$.

A 3.1.8. KCl: $\dfrac{\Delta\varrho}{\varrho} = -1{,}44 \cdot 10^{-5}$, AgCl: $\dfrac{\Delta\varrho}{\varrho} = 0$.

A 3.1.9. $\varepsilon_A = 1{,}8$ eV, $D_0 = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$ m^2 s^{-1}.

A 3.1.10. $\nu = 1{,}4 \cdot 10^{15}$ Hz.

A 3.1.11. $D = 1{,}5 \cdot 10^{-17}$ m^2 s^{-1}.

A 3.1.12. $b = 2{,}4 \cdot 10^{-12}$ m^2 s^{-1} V^{-1}.

A 3.1.13. $\varepsilon_B = 0{,}10$ eV.

A 3.2.1. $P = 3{,}26 \cdot 10^{-8}$ Asm^{-2}, $m_e = 2{,}03 \cdot 10^{-36}$ Asm, $r = 1{,}27 \cdot 10^{-17}$ m.

A 3.2.2. $\alpha = 9{,}35 \cdot 10^{-21}$ m^3, $\alpha_m = 4{,}64 \cdot 10^{-29}$ m^3.

A 3.2.3. $m_e = 3{,}53 \cdot 10^{-35}$ Asm.

A 3.2.4. $P = 5{,}82 \cdot 10^{-12}$ Asm^{-2}.

A 3.2.5. 0,4 μm: $n = 1{,}567$, 0,7 μm: $n = 1{,}535$, 5 μm: $n = 1{,}521$;
Meßwerte: 1,568, 1,539, 1,519.

A 3.2.6. $\alpha = 8{,}36 \cdot 10^{-29}$ m^3, $\alpha_{el} = 4{,}23 \cdot 10^{-29}$ m^3.

A 3.2.7. $\omega_u = 2{,}42 \cdot 10^{13}$ s^{-1}, $\omega_o = 9{,}30 \cdot 10^{13}$ s^{-1}.

A 3.2.8. NaBr: $\omega_o = 2{,}51 \cdot 10^{13}$ s^{-1}, KCl: $\omega_o = 5{,}70 \cdot 10^{13}$ s^{-1}.

A 3.2.9. $\omega_{UV} = 2{,}73 \cdot 10^{16}\ \text{s}^{-1}$.

A 3.2.10. $n^2 = 1 + \dfrac{5{,}07\lambda^2}{5{,}76\lambda^2 - 3{,}55}$, λ in µm.

A 3.2.11. $\varepsilon_r = 288$.

A 3.2.12. $\Delta\nu_{1/2} = 8{,}34 \cdot 10^{13}\ \text{s}^{-1}$.

A 3.2.13. $\Delta\lambda_{1/2} = \dfrac{\lambda_{\max}}{c}\,\Delta\nu_{1/2} = 89{,}4$ nm.

A 3.2.14. $\varrho = 9{,}5 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}$, $k_{\max} = 42{,}2\ \text{m}^{-1}$.

A 3.2.15. $\alpha = 4\pi R^3$.

A 3.2.16. $2R = 0{,}4$ nm.

A 3.2.17. $m_e = 1{,}8 \cdot 10^{-29}$ Asm.

A 3.3.1. Bei jedem Stoß wird die Energie $\dfrac{m}{2}(2v_{\text{Drift}})^2$ übertragen. Die Gesamtzahl der Stöße in der Volumeneinheit ist $\dfrac{N}{\tau}$:

$$Q = 2\frac{N}{\tau}\, m v_{\text{Drift}} = j^2\,\sigma.$$

A 3.3.2. $\tau = 6{,}6 \cdot 10^{-14}$ s.

A 3.3.3. $v_{\text{Max}} = \sqrt{\dfrac{2\varepsilon_F f}{m_e}}$, $v_{\text{Max}} = 1{,}05 \cdot 10^3\ \text{m s}^{-1}$.

A 3.3.4. $\varepsilon_F = 5{,}5$ eV.

A 3.3.5. 1) $N = 5{,}86 \cdot 10^{28}\ \text{m}^{-3}$, 2) $N = 7{,}35 \cdot 10^{28}\ \text{m}^{-3}$.

A 3.3.6. 1) $b = 7{,}16 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}\,\text{V}^{-1}$, 2) $b = 5{,}71 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}\,\text{V}^{-1}$.

A 3.3.7. $\bar\varepsilon = 3{,}3$ eV.

A 3.3.8. $E_H = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\ \text{V m}^{-1}$, $U_H = 1{,}8$ µV.

A 3.3.9. $\bar\varepsilon = 1{,}0021 \cdot 3{,}3$ eV.

A 3.3.10.
$$S = \frac{4\sqrt{2}\pi g k m^{3/2}}{h^3}\, V_0 \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\,\ln\left(1 + e^{-\alpha - \frac{\varepsilon}{kT}}\right) d\varepsilon + \alpha k N V_0 + \frac{Uk}{T}\, V_0$$

mit $U = \displaystyle\int_0^\infty \varepsilon\, dN$, $V_0 = 1\ \text{m}^3$;

$$F = -\frac{8\sqrt{2}\pi g m^{3/2}(kT)^{5/2}}{3h^3}\, V_0 \int_0^\infty \frac{t^{3/2}\,dt}{e^{\alpha+t} + 1}\, dt - \alpha N k T V_0$$

$$= \frac{3h^2}{10}\, V_0 \left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3} \cdot \frac{N}{m}\left[1 - \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g}{3N}\right)^{4/3} \frac{m^2k^2T^2}{h^4}\right],$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{h^2}{5}\left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3} \frac{N}{m}\left[1 + \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g}{3N}\right)^{4/3} \frac{m^2k^2T^2}{h^4}\right];$$

$P = 2{,}206 \cdot 10^{-10}\ \text{N m}^{-2}$. Am Schmelzpunkt erhöht sich P gegenüber dem absoluten Nullpunkt um 0,15%.

A 3.3.11. $\alpha = -53, \quad \zeta = 5{,}5\,(1 + 0{,}0075)$ eV.

A 3.3.12. $c_e = 4{,}3 \cdot 10^{-4}$ kcal kg^{-1} K^{-1} $= 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ kJ kg^{-1} K^{-1}, $\frac{c_e}{c} = 0{,}0077$.

A 3.3.13. Nach (3.3./7) bedeutet $e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \gg 1$:

$$T \gg T_0 = \frac{\varepsilon_F}{k} = \frac{h^2}{2mk}\left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3}.$$

A 3.3.14. $T_0 = 54600$ K.

A 3.3.15. $\bar{v} = 8{,}15 \cdot 10^5$ m s^{-1}.

A 3.3.16. $\lambda = 4{,}4 \cdot 10^{-8}$ m.

A 3.3.17. $v_{\text{Drift}} = 3{,}2$ mm s^{-1}, $\Delta W = 7{,}8 \cdot 10^{-17}$ eV.

A 3.3.18. $C_e = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$ kcal kmol^{-1} K^{-1} $= 34{,}8$ J kmol^{-1} K^{-1}.

A 3.3.19. $m = 1{,}90 \cdot 10^{-30}$ kg, $f = 0{,}48$.

A 4.1.1. $\Delta W_1 = W_{01}' = 2{,}64$ eV, $W_{u2}' = 8{,}59$ eV, $\Delta W_2 = 10{,}6$ eV.

A 4.1.2. $\Delta W_1 = W_{01}' = 0{,}05$ eV, $W_{u2}' = 8{,}59$ eV, $\Delta W_2 = 0{,}20$ eV.

A 4.1.3. Die Breite der Energiebänder bleibt unverändert. Anstelle der durch $k_{un} = \frac{n\pi}{a}$ für $U_0 < 0$ festgelegten unteren Bandgrenzen erhält man für diese Werte die oberen Bandgrenzen

$$k_{on} = \frac{n\pi}{a} \quad \text{für } U_0 > 0.$$

A 4.1.4. $F = 37$, $U_{111} = -15{,}0$ eV.

A 4.1.5. $F = 44{,}2$.

A 4.1.6. Die potentielle Energie für $r > r_0$ ist Null, für $r \leqq r_0$ $U = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right)$.
Durch Mittelwertbildung folgt

$$U_0 = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\Omega_0}\int\limits_0^{r_0}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right)4\pi r^2\,dr,$$

daraus bei Berücksichtigung der Quantenverteilung $r_0^2 \to \overline{r_0^2}$ nebst $\sqrt{\varepsilon_0\mu_0} = \frac{1}{c_0}$

$$U_0 = -\frac{Ze^2\overline{r_0^2}}{6\Omega_0\varepsilon_0} = 4\pi m_e c_0^2 \varkappa.$$

A 4.1.7. $U_0 = 8{,}4$ eV.

A 4.1.8. $r_K = 0{,}262$ nm.

A 4.1.9. Die Transformation $\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$ führt auf

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\,\psi = 0 \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{2W}{\hbar\omega_0}.$$

Randbedingung (1):

$$\psi(\xi) = \sum c_n\xi^n,\ c_0 = 1,\ c_1 = c_3 = 0,\ c_2 = -\frac{\lambda}{2}.$$

(1) bedeutet $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right)_{\xi_0} = 0$ für $\xi_0 = \sqrt{\frac{3\lambda}{1 + \frac{\lambda^2}{2}}}$;

$r_K = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$ ist identisch $\xi_0 = 1$ mit dem Eigenwert $\lambda = \frac{2W}{\hbar\omega_0} = 0{,}353$. Dagegen führt Randbedingung (2) auf $u(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ mit dem Eigenwert $\lambda = 1{,}000$.

A 4.1.10. $\boldsymbol{k}_A \boldsymbol{b} < \frac{\boldsymbol{b}^2}{2}$.

A 4.2.1. $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_A{}^2}{2m}$ mit $\boldsymbol{k}_{AE}^2 = \frac{3\pi^2}{a^2}$, $\boldsymbol{k}_{AM}^2 = \frac{\pi^2}{a^2}$; $\frac{\varepsilon_E}{\varepsilon_M} = 3$.

A 4.2.2. $k_F = 5{,}14 \cdot 10^9\ \mathrm{m^{-1}}$, $T_F = 11\,600\ \mathrm{K}$, $v_F = 5{,}93 \cdot 10^5\ \mathrm{m\,s^{-1}}$.

A 4.2.3. $G = \sqrt[3]{\frac{V}{\Omega_0}} = \sqrt[3]{\frac{4V}{a^3}}$, $G = 2{,}81 \cdot 10^7$; mit $\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$ nach (1.1./8) folgt

$\boldsymbol{k}_A = \sum_{j=1}^{3} \frac{m_j \boldsymbol{b}_j}{G}$, $m_j = 0, 1, \ldots, G-1$.

A 4.2.4. $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}k_A}$.

A 4.2.5. $\frac{\mathrm{d}v_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\frac{1}{\hbar} \frac{\partial W(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3)}{\partial k_i}\right] = \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu=1}^{3} \frac{\partial^2 W}{\partial k_i\, \partial k_\nu} \frac{\mathrm{d}k_\nu}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu=1}^{3} \frac{\partial^2 W}{\partial k_i\, \partial k_\nu} F_\nu$.

Nach dem zweiten NEWTONschen Axiom gilt für die Kraft $\boldsymbol{F}$

$\boldsymbol{F} = m \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}$.

Daraus folgt für den Massentensor

$$(\mathbf{m})^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 W}{\partial k_1{}^2} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_1\, \partial k_2} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_1\, \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 W}{\partial k_1\, \partial k_2} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_2{}^2} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_2\, \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 W}{\partial k_1\, \partial k_3} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_2\, \partial k_3} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_3{}^2} \end{pmatrix}.$$

A 4.2.6. $v = 0$ wegen $\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}k_A} = 0$.

A 4.2.7. Cu, Al, Na je halbbesetzte Leitungsbänder, Leiter; Si, Ge, Ar vollbesetzte oberste Bänder, Isolatoren.

A 4.2.8. $E = 10^8 \cdots 10^9\ \mathrm{V\,m^{-1}}$.

A 4.2.9. Aus $\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_A}$ folgt wegen $W \to -W$: $\boldsymbol{k}_A \to -\boldsymbol{k}_A$.
Wertevorrat $\boldsymbol{k}_A$ ist für Elektronen und Defektelektronen gleich.

A 4.2.10. Nach der FERMI-DIRAC-Statistik gilt für die Verteilungsdichte der Elektronen

$$f_n = f_n(\varepsilon - \zeta) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon-\zeta}{kT}}}.$$

Für die Verteilungsdichte der Defektelektronen folgt

$$f_p = 1 - f_n = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon-\zeta}{kT}}} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon-\zeta}{kT}}} = f_n(\zeta - \varepsilon).$$

Mit der Energie kehrt auch das FERMI-Potential $\zeta \to -\zeta$ beim Übergang von Elektronen zu Defektelektronen sein Vorzeichen um.

A 4.2.11. $f_n = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$, $f_p = 1 - 1{,}6 \cdot 10^{-9}$.

A 4.2.12. $\frac{\Omega}{8\pi^3} = 4{,}03 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}^3$.

A 4.2.13. $\gamma = 1{,}6 \cdot 10^{22}\,\mathrm{eV}^{-1}$.

A 4.2.14. Mittels $\triangle(x_i\psi) = x_i \triangle\psi + 2\frac{\partial\psi}{\partial x_i}$

folgt durch Ableitung der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$-\frac{\partial W}{\partial k_i}\psi + (\mathbf{H} - W)\, e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\partial\varphi}{\partial k_i} - \frac{i\hbar}{m}\frac{\partial\psi}{\partial x_i} = 0.$$

Auflösen nach dem ersten Summanden, Multiplikation mit ψ^* und Integration über das Grundgebiet Ω ergibt

$$\frac{\partial W}{\partial k_i} = \int_\Omega \psi^*(\mathbf{H} - W)\, e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\partial\varphi}{\partial k_i}\, dV - i\frac{\hbar}{m}\int_\Omega \psi^* \frac{\partial\psi}{\partial x_i}\, dV$$

Aus den Eigenschaften der Lösungsfunktion folgt, daß sich das erste Integral in

$$\int_\Omega e^{i\boldsymbol{k}_A\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\partial\varphi}{\partial k_i}(\mathbf{H} - W)\,\psi^*\, dV$$

umformen läßt. Dieses Integral kann nach dem GREENschen Satz in ein Oberflächenintegral umgeformt werden, das auf Grund der periodischen Randbedingungen verschwindet. Es verbleibt

$$\frac{\partial W}{\partial k_i} = -i\frac{\hbar^2}{m}\int_\Omega \psi^* \frac{\partial}{\partial x_i}\psi\, dV = \int_\Omega \psi^*\left(-i\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial}{\partial x_i}\right)\psi\, dV.$$

Darin gibt

$$-i\frac{\hbar}{m}\frac{\partial}{\partial x_i} = \mathbf{v}_i$$

den quantenmechanischen Operator der Geschwindigkeitskomponente v_i an, so daß man

$$v_i = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial W}{\partial k_i} = -i\frac{\hbar}{m}\int_\Omega \psi^* \frac{\partial\psi}{\partial x_i}\, dV$$

bzw.

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}_A} W$$

erhält.

A 4.3.1. $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)\,(f' - f_0)\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{k}_A.$

A 4.3.2. $\varphi = 0.$

A 4.3.3. $\varphi = -2{,}4 \cdot 10^{-9}$, $\varphi = -2{,}6 \cdot 10^{-9}$.

A 4.3.4. $\varphi = 10^{-112{,}1}$.

A 4.3.5. $\varphi = 0.$

A 4.3.6. $\sigma = 36 \cdot 10^6\ \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}$.

A 4.3.7. $\frac{j_E}{j_{th}} = 0{,}5.$

A 4.3.8. $E = 0{,}24\ \mathrm{V\ m}^{-1}$.

A 4.3.9. $j_{th} = 5{,}0 \cdot 10^2\ \mathrm{J\ m}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$.

A 4.3.10. $j_\varepsilon = 0{,}8\ \mathrm{J\ mm}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$ in Richtung des Temperaturgefälles.

A 4.3.11. $\frac{j_{773,2}}{j_{273,2}} = 0{,}354$, $T \gg T_D$ schlecht erfüllt.

A 4.3.12. $\sigma = 7{,}4 \cdot 10^{16}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}$.

A 4.3.13. $\tau = 2{,}3 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{s}$.

A 4.3.14. $T \gg T_D\colon\ \alpha = \frac{1}{T_0}$, $T \ll T_D\colon\ \alpha = \frac{5}{T_0}$.

A 4.3.15. Bei longitudinalen Schwingungen ist die Abstandsänderung proportional der Auslenkung $r' - r = \Delta x_2 - \Delta x_1$, bei transversalen $r' - r = \frac{(\Delta y_2 - \Delta y_1)^2}{2r}$ nur proportional dem Quadrat der Auslenkung. Transversale Schwingungen können daher bei kleiner Amplitude in erster Näherung gegen die longitudinalen vernachlässigt werden.

A 4.4.1. $r = \frac{\hbar}{eB} k_F = 7{,}8 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}$.

A 4.4.2. $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

A 4.4.3. $\frac{\sigma}{\sigma_0} = 0{,}884$, $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -0{,}116$.

A 4.4.4. $\frac{\omega_c \tau_{\text{Stoß}}}{2\pi} = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$.

A 4.4.5. $\omega_c = 1{,}05 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$, $m_c = 1{,}52 \cdot 10^{-30}\ \mathrm{kg}$.

A 4.4.6. $\frac{j_H}{j_E} = \omega_c \tau = 0{,}26$.

A 4.4.7. $\omega_c \tau = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0{,}577.$

A 4.4.8. $m_c = 1{,}45 \cdot 10^{-30}$ kg.

A 4.4.9. Die Periode T_c des Elektronenumlaufs muß ein ganzzahliges Vielfaches n der Periode $\frac{2\pi}{\omega}$ des elektrischen Feldes sein:

$$T_c = \frac{2\pi}{\omega_c} = n \frac{2\pi}{\omega}$$

bzw.

$$B = \frac{\omega m_c}{ne} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots).$$

Die Maxima der Funktion $\frac{dR}{dB}$ folgen daher auf der $\frac{B}{B_c}$-Skale $\left(B_c = \frac{\omega m_c}{e}\right)$ wie die Folge $\frac{1}{n}$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$.

A 4.4.10. $n = 4$ entspricht 0,75 Vsm^{-2}; $B_c = 3$ Vsm^{-2}, $m_c = 1{,}13 m_e$.

A 4.4.11. $A_k = 4{,}6 \cdot 10^{20}$ m^{-2}, $A_k = 1{,}6 \cdot 10^{19}$ m^{-2}.

A 4.4.12. $m_c = 9{,}3 \cdot 10^{-31}$ kg, $m_c = 3{,}2 \cdot 10^{-32}$ kg.

A 4.4.13. $A_k = 1{,}9 \cdot 10^{20}$ m^{-2}, $m_c = 3{,}8 \cdot 10^{-31}$ kg.

A 4.4.14. $\Delta \frac{1}{B} = 3{,}7 \cdot 10^{-5}$ V^{-1} s^{-1} m^2.

A 4.4.15. $\sigma_{\text{eff}} = 9{,}0 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}$ m^{-1}, $\lambda = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$ m.

A 4.4.16. Aus $dk_A = \sqrt{dr^2 + r^2\, d\varphi^2}$ und T_c nach (4.4./12) folgt wegen

$$dW_{\text{Bahnkurve}} = \frac{\partial W}{\partial r}\, dr + \frac{\partial W}{d\varphi}\, d\varphi = 0$$

die allgemeine Beziehung

$$\frac{1}{\omega_c} = \frac{\hbar^2}{2\pi e B} \int\limits_0^{2\pi} \frac{r\, dr}{\left|\frac{\partial W}{\partial r}\right|}.$$

A 4.4.17. Es wird ein k_x, k_y, k_z-Koordinatensystem eingeführt, bei dem die k_z-Achse die Richtung des Magnetfeldes, die k_x-Achse die Richtung k_1 hat:

$$\begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\vartheta & -\sin\vartheta \\ 0 & \sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}.$$

Drückt man $W = W(k_A)$ mit Hilfe der Größen

$k_x = r \cos\varphi$, $k_y = r \sin\varphi$, k_z

aus, folgt

$$W = W_L + \frac{\hbar^2}{2m_{nt}} r^2 \cos^2\varphi + \left(\frac{\hbar^2}{2m_{nt}} \cos^2\vartheta + \frac{\hbar^2}{2m_{nl}} \sin^2\vartheta\right) r^2 \sin^2\varphi$$
$$+ 2r \cos\varphi \sin\varphi \cos\vartheta \sin\vartheta \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{nl}} - \frac{1}{m_{nt}}\right)$$
$$+ k_z^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m_{nt}} \sin^2\vartheta + \frac{\hbar^2}{2m_{nl}} \cos^2\vartheta\right).$$

Wird W in die Lösung zu A 4.4.16 eingesetzt, folgt nach elementaren Integrationen

$$\omega_c = eB \sqrt{\frac{\cos^2\vartheta}{m_{nt}^2} + \frac{\sin^2\vartheta}{m_{nl}^2}}, \quad m_c = \frac{1}{\sqrt{\frac{\cos^2\vartheta}{m_{nt}^2} + \frac{\sin^2\vartheta}{m_{nl}^2}}}$$

Darin sind m_{nt} bzw. m_{nl} die Zyklotronmassen für $\vartheta = 0$ bzw. $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ (vgl. 5.1.5.).

A 5.1.1. Abgabe überschüssiger Elektronen und damit Wirkung als Donatoren.

A 5.1.2. Wegen der Aufnahme von Elektronen als Akzeptoren.

A 5.1.3. $\frac{n_{473,2}}{n_{223,2}} = 2{,}0 \cdot 10^7$.

A 5.1.4. $\Delta W = 0{,}51$ eV.

A 5.1.5. $\zeta = W_A + kT \ln\left[\frac{\gamma_A}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4N_A}{\tilde{p}\gamma_A} e^{\frac{\Delta W_A}{kt}}} - 1\right)\right], \quad \zeta_0 = \frac{W_V + W_A}{2}.$

A 5.1.6. $\zeta - \zeta_0 = \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_D}{2\tilde{n}} = -0{,}0134$ eV.

A 5.1.7. ζ steigt bei Eigenleitung nach (5.1./25) für $m_p > m_n$ mit der Temperatur linear an. Bei Fremdleitung wächst ζ nach (5.2.2./4) bzw. A 5.1.5 zunächst ebenfalls. Mit weiter zunehmender Temperatur geht (5.2.2./4) in (5.2.2./6) über. Solange hierin $N_D\gamma_D > n$, wächst ζ mit T. Da $\tilde{n}$ nach (5.1./13) jedoch proportional $T^{3/2}$ wächst, überwiegt schließlich $\tilde{n}$ gegenüber $\gamma_D N_D$, und ζ fällt mit zunehmender Temperatur.

A 5.1.8. $p = \tilde{p} e^{-\frac{\Delta W_A}{kT}} \frac{\gamma_A}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4N_A}{\tilde{p}\gamma_A} e^{\frac{\Delta W_A}{kT}}} - 1\right)$

bzw. für $\Delta W_A \gg kT$

$$p = \sqrt{\tilde{p} N_A \gamma_A}\, e^{-\frac{\Delta W_A}{kT}}.$$

A 5.1.9. $p = 2{,}2 \cdot 10^{23}$ m^{-3}, $\sigma = 6{,}3 \cdot 10^3\ \Omega^{-1}$ m^{-1}.

A 5.1.10. $p = 1{,}1 \cdot 10^9$ m^{-3}.

A 5.1.11. $n = 4{,}42 \cdot 10^{22}$ m^{-3}.

A 5.1.12. $\left(\frac{n}{\tilde{n}}\right)^{\delta n} \left(\frac{p}{\tilde{p}}\right)^{\delta p} \left(\frac{n_D}{N_D}\right)^{\delta n_D} \left(\frac{p_D}{\gamma_D N_D}\right)^{\delta p_D} \left(\frac{n_A}{\gamma_A N_A}\right)^{\delta n_A} \left(\frac{p_A}{N_A}\right)^{\delta p_A}$

$$= e^{-\frac{\delta n W_L - \delta p W_V + \delta n_D W_D + \delta n_A W_A}{kT}}.$$

übereinstimmend mit (5.1.3./8).

A 5.1.13. $n = \frac{\gamma_D}{2} \sqrt{\tilde{n}^2 e^{-\frac{2(W_L - W_D)}{kT}} + \frac{2}{\gamma_D} (2N_D - N_A) \tilde{n} e^{-\frac{W_L - W_D}{kT}} + \frac{1}{\gamma_D^2} N_A^2}$
$- \frac{\gamma_D}{2} \tilde{n} e^{-\frac{W_L - W_D}{kT}} - \frac{N_A}{2}.$

A 5.1.14. $n = 5{,}7 \cdot 10^{22}\ \mathrm{m^{-3}}$.

A 5.1.15. Auf dem Akzeptorniveau.

A 5.1.16. $p = \frac{\gamma_A}{2} \sqrt{\tilde{p}^2 e^{-\frac{2(W_A - W_V)}{kT}} + \frac{2}{\gamma_A} (2N_A - N_D) \tilde{p} e^{-\frac{W_A - W_V}{kT}} + \frac{1}{\gamma_A^2} N_D^2}$
$- \frac{\gamma_A}{2} \tilde{p} e^{-\frac{W_A - W_V}{kT}} - \frac{N_D}{2}.$

A 5.1.17. $m_{dn} = 0{,}86 m_e$, der genaue Wert liegt tiefer.

A 5.1.18. $N_D \leqq \frac{\tilde{n}}{20} e^{-\frac{\Delta W_D}{kT}}$, $N_D < 1{,}8 \cdot 10^{23}\ \mathrm{m^{-3}}$.

A 5.2.1. Neutrale Fehlstellen, da geladene Fehlstellen erst bei genügend hohen Temperaturen auftreten.

A 5.2.2. $\lambda = 27{,}6\ \mu\mathrm{m}$, infrarot.

A 5.2.3. $\tau = 0{,}11\ \mathrm{ms}$.

A 5.2.4. $G = 5{,}4 \cdot 10^{24}\ \mathrm{m^{-3}\ s^{-1}}$.

A 5.2.5. $L_{Dn} = 0{,}133\ \mu\mathrm{m}$.

A 5.2.6. $\Delta n = 5 \cdot 10^{18}\ \mathrm{m^{-3}}$.

A 5.2.7. $\Delta n = 1{,}8 \cdot 10^{22}\ \mathrm{m^{-3}}$.

A 5.2.8. $\frac{L}{L_D} = \sqrt{\frac{\tau}{\tilde{\tau}}}$, $L \gg L_D$.

A 5.2.9. $\tau_p = 0{,}13\ \mathrm{ns}$.

A 5.2.10. $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{e\,\Delta p(b_n + b_p)}{e p_0 b_p} = \frac{\Delta p}{p_0} \left(1 + \frac{n_n}{b_p}\right) = 0{,}40.$

A 5.2.11. $D_n = 0{,}983 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^2\ V^{-1}\ s^{-1}}$, $D_p = 0{,}466 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^2\ V^{-1}\ s^{-1}}$.

A 5.2.12. $\tau = 4{,}5 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{s}$.

A 5.2.13. $L_n = 137\ \mu\mathrm{m}$.

A 5.2.14. $\Delta p = \Delta p(0)\, e^{-\frac{z}{L_p}}$, $j_p = -eD_p \frac{d\,\Delta p}{dz}$,

$j_p(0) = \frac{eD_p\, \Delta p(0)}{L_p}$, $\Delta p(0) = 6{,}25 \cdot 10^{19}\ \mathrm{m^{-3}}$.

A 5.2.15. $j_p = -eD_p \frac{d\,\Delta p}{dz}$, $j_n = \sigma_n E + eD_n \frac{d\,\Delta n}{dt} = \sigma_0 E - \frac{b_n}{b_p} j_p$

mit $\sigma_0 = en_0b_n$. An der Oberfläche des Kristalls ist

$$j = j_p + j_n = \sigma_0 E - \left(\frac{b_n}{b_p} - 1\right) j_p,\ E = \frac{j}{\sigma_0} + \frac{1}{\sigma_0}\left(\frac{b_n}{b_p} - 1\right) j_p,\ E = 14{,}4\ \mathrm{V\ m^{-1}}.$$

A 5.2.16. $U_{n0} = 5{,}61 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{m^3\ s^{-1}}$, $U_{p0} = 1{,}12 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{m^3\ s^{-1}}$.

A 5.2.17. $N_A \ll 2{,}1 \cdot 10^{23}\ \mathrm{m^{-3}}$.

A 5.2.18. Aufbau: $\delta n = G\tau_n\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_n}}\right)$,

$$\delta p = G\tau_p\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_n}}\right);$$

Abbau: $\delta n = G\tau_n \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_n}}$, $\tau_n = \tau_2 = \dfrac{\dfrac{p_1}{\gamma_A} + N_A}{U_{n0}p_0N_A} \gg \tau_1$,

$$\delta p = G\tau_p \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_n}};\ \tau_p = \frac{\dfrac{p_1}{\gamma_A}}{U_{n0}p_0N_A}.$$

A 5.2.19. $p_{A0} \to p_{D0}$, $n_{A0} \to n_{D0}$, $\gamma_A \to \gamma_D$.

A 5.3.1. $L_D = 1{,}3\ \mu\mathrm{m}$, $\Delta W_L = 2{,}75 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{eV}$.

A 5.3.2. $E = 1{,}18 \cdot 10^6\ \mathrm{V\ m^{-1}}$, zum Kristallinneren gerichtet.

A 5.3.3. $W(z) = W + 0{,}42\ \mathrm{e}^{-\frac{z}{L_D}}\ \mathrm{eV}$, $L_D = 40{,}3\ \mu\mathrm{m}$.

A 5.3.4. $N = 4{,}65 \cdot 10^{15}\ \mathrm{m^{-2}}$.

A 5.3.5. Die Doppelschicht bewirkt einen Sprung des elektrischen Potentials $\Delta\Phi = \dfrac{Nm_e}{\varepsilon_0}$; damit folgt die Verschiebung der Bänder

$$\Delta W = -\frac{eNm_e}{\varepsilon_0},\quad \Delta W = -0{,}103 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{eV}.$$

A 5.3.6. $\Delta W = -0{,}522\ \mathrm{eV}$.

A 5.3.7. $\int \varrho\, \mathrm{d}V - Ne = 0$.

A 5.3.8. $\gamma = \sqrt{\dfrac{n_E\varepsilon}{2kT}}\, e(b_n + b_p)\, \Phi_0$, $\Phi_0 = 0{,}12\ \mathrm{V}$.

A 5.3.9. Die Poissonsche Gleichung ist mit der Randbedingung $\varepsilon_0E_0 = \varepsilon E = eN$ zu lösen. Damit folgt

$$\Phi_0 = \frac{\gamma}{eb_n}\sqrt{\frac{kT}{n\varepsilon}},\quad eN = \varepsilon_0E_0 - \frac{\varepsilon\Phi_0}{L_D} = \varepsilon_0E_0 - \frac{\gamma}{b_n};$$

$\Phi_0 = 0{,}17\ \mathrm{V}$, $N = 7{,}9 \cdot 10^{13}\ \mathrm{m^{-2}}$.

A 5.3.10. $\mathrm{e}^{\frac{e\Phi_n}{kT}} = 1{,}93 \cdot 10^{-7}$.

A.5.3.11. $\Phi_D = -0{,}358\ \mathrm{V}$, $\Delta W = 0{,}358\ \mathrm{eV}$.

A 5.3.12. $j_n = 3{,}6\ \mu\mathrm{A\ mm^{-2}}$.

A 5.3.13. $\Phi_p - \Phi_n = 0{,}86$ V.

A 5.3.14. $n(0) = 4{,}0 \cdot 10^{15}$ m^{-3}.

A 5.3.15. $j_{Sperr} = -1{,}04 \cdot 10^{-8}$ Am^{-2}.

A 5.3.16. $L_n = L_p = 0{,}16$ mm.

A 5.3.17. $j_{Sperr} = -2{,}6 \cdot 10^{-9}$ Am^{-2}.

A 5.3.18. $j_{Sperr} = -5{,}75$ mA m^{-2}.

A 5.3.19. Gegenüber (5.3.8/13) und (5.3.8/14) ist zu ersetzen $e \to -e$, $n \to p$, $p \to n$. Diese Übergänge gelten für Größen und Indizes.

A 5.3.20.
$$\left(\frac{\Delta j_C}{\Delta j_E}\right)_{\Delta u_{CB}=0} = \frac{1}{\cosh\dfrac{d}{L_n} + \dfrac{L_n}{L_{pE}}\dfrac{p_E}{n_B}\dfrac{b_p}{b_n}\sinh\dfrac{d}{L_n}},$$

$$\left(\frac{\Delta u_{CB}}{\Delta u_{EB}}\right)_{\Delta j=0} = \frac{e^{-\frac{e(U_{EB}-U_{CE})}{kT}}}{\cosh\dfrac{d}{L_n} + \dfrac{L_n}{L_{pC}}\dfrac{p_C}{n_B}\dfrac{b_p}{b_n}\sinh\dfrac{d}{L_n}}.$$

A 5.3.21.
$$\frac{U_{0EB}}{U_{0CB}} = \frac{e^{-\frac{e(U_{EB}-U_{EC})}{kT}}}{\cosh\dfrac{d}{L_p} + \dfrac{L_p}{L_{nE}}\dfrac{n_E}{p_B}\dfrac{b_n}{b_p}\sinh\dfrac{d}{L_p}}.$$

A 5.3.22.
$$\left(\frac{J_{0E}}{J_{0C}}\right)_{U_{0EB}=0} = \frac{1}{\cosh\dfrac{d}{L_p} + \dfrac{L_p}{L_{nC}}\dfrac{n_C}{p_B}\dfrac{b_n}{b_p}\sinh\dfrac{d}{L_p}}.$$

A 5.3.23.
$$\frac{U_{0CB}}{J_{0C}} = \frac{-e^{-\frac{eU_{CB}}{kT}}}{e\left(\dfrac{b_p p_B}{L_p}\coth\dfrac{d}{L_p} + \dfrac{b_n}{L_{nC}}n_C\right)}.$$

A 5.4.1. $\lambda_0 = 0{,}436$ µm.

A 5.4.2. Energielücke $\Delta W = 2{,}65$ eV zwischen Valenz- und Leitungsband, Elektronenfalle $W - W_V = 1{,}44$ eV oberhalb der Valenzbandkante.

A 5.4.3. $\nu_1 = 8{,}45 \cdot 10^{12}$ Hz, $\nu_2 = 6{,}04 \cdot 10^{12}$ Hz, $\lambda = 0{,}666$ µm, $\Delta\lambda = 0{,}021$ µm.

A 5.4.4. $\dfrac{\beta_n}{\beta_p} = 0{,}0743$.

A 5.4.5. $Q > 2{,}7 \cdot 10^{21}$.

A 5.4.6. $\bar{\nu}_0 = 1{,}22 \cdot 10^6$ m^{-1}, $\bar{\nu}_1 = 6{,}25 \cdot 10^3$ m^{-1}.

A 5.4.7. $\Delta W = 2{,}17$ eV, Bindungsenergie $0{,}99 \cdot 10^{-3}$ eV.

A 5.4.8. $r_0 = 7{,}2 \cdot 10^{-8}$ m.

A 5.4.9. $U = 0{,}58$ mV.

A 5.4.10. a) $U = \frac{2kT}{e} \frac{b_p}{b_p + b_n} \Delta\sigma \left(\frac{1}{\sigma_{0A}} - \frac{1}{\sigma_{0B}} \right)$,

b) $U = \frac{2kT}{e} \frac{b_p}{b_p + b_n} \ln \frac{\sigma_{0B}}{\sigma_{0A}}$.

A 5.4.11. $U = -0{,}038$ V.

A 5.4.12. $U = 0{,}83$ μV.

Tabellen

Tabelle 1.1.1. Gitterkonstante wichtiger Kristalle bei Zimmertemperatur

Stoff	Gitterkonstante a in nm
a) **kubisch-flächenzentriertes Gitter (kfz-Gitter)**	
Ag	0,408
Al	0,404
Au	0,407
Ca	0,556
Cu	0,361
γ-Fe	0,363
Ni	0,352
Pb	0,494
Pt	0,391
b) **Steinsalz-Struktur**	
AgBr	0,577
KCl	0,629
LiH	0,408
MgO	0,420
MnO	0,443
NaCl	0,564
PbS	0,592
c) **kubisch-raumzentriertes Gitter (krz-Gitter)**	
Cr	0,288
Cs	0,605
α-Fe	0,286
K	0,533
Li	0,350
Mo	0,341
Na	0,452
Ta	0,332
W	0,316

Tabelle 1.1.1. (Fortsetzung)

Stoff	Gitterkonstante a in nm
d) **Diamantstruktur**	
C	0,356
Ge	0,565
Si	0,543
Sn (grau)	0,646

e) **Zinkblende-Struktur**

Zwei kfz-Gitter, gegeneinander wie beim Diamantgitter um eine viertel Raumdiagonale verschoben, mit verschiedenen Ionen besetzt.

Koordinaten I: $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0;$

II: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}.$

Stoff	Gitterkonstante a in nm
AgJ	0,647
AlP	0,542
CuCl	0,541
CuF	0,426
SiC	0,435
ZnS	0,565

f) **CsCl-Struktur**

Zwei verschobene krz-Gitter, ein Ion I im Zentrum, acht Ionen II in den Ecken, vgl. Bild. 1.1.10, S. 28

Stoff	Gitterkonstante a in nm
AgMg	0,325
AlNi	0,288
BeCu	0,270
CsCl	0,411
CuZn	0,294
LiHg	0,329
NH_4Cl	0,387
RbCl	0,374

g) **CaF_2-Struktur**

kfz-Gitter mit Ca in 0, 0, 0 und F in $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ sowie in $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$

Stoff	Gitterkonstante a in nm
BaF_2	0,619
CaF_2	0,545
K_2O	0,644
$PbMg_2$	0,684
$PtGa_2$	0,591

Tabelle 1.1.1. (Fortsetzung)

Stoff	Gitterkonstante a in nm	Gitterkonstante c in nm
h) **Hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp-Gitter)**		
Be	0,228	0,361
Cd	0,297	0,561
Co	0,251	0,407
Gd	0,362	0,575
He (bei 2 K)	0,357	0,583
Mg	0,320	0,520
Os	0,271	0,431
Ti	0,295	0,473
Zn	0,266	0,494

Tabelle 2.1.1. Ionisierungsenergie J_M und Elektronenaffinitäten E_X in eV

Stoff	E_X	J_M	Stoff	E_X	J_M
H	0,76	13,54	Ti		6,81
He		24,48	V		6,74
Li		5,37	Cr		6,7
Be		9,30	Mn		7,41
B		8,28	Fe		7,83
C		11,24	Co		7,8
N	0,04	14,51	Ni		7,6
O	2,73	13,57	Cu	0,99	7,67
F	3,94	17,46	Zn		9,37
Ne	−1,20	21,47	Ga		5,97
Na	0,08	5,09	Ge		8,10
Mg	−0,9	7,63	As		10,05
Al	0,09	5,94	Se		9,75
Si	0,60	8,14	Br	3,64	11,82
P	0,9	10,43	Ag	1,1	7,58
S	2,06	10,42	J	3,30	10,43
Cl	3,70	13,01	Cs		3,86
Ar	−1,0	15,68	Au	2,4	9,20
K		4,32			
Ca		6,25			

Tabelle 2.1.3. Madelung-Konstante

Stoff	α	Stoff	α
Zinkblende	1,64	CaF_2	2,52
NaCl	1,75	CuO	4,12
CsCl	1,76	Al_2O_3	4,17
TiO_2	2,40		

Tabelle 2.1.2. Kürzester Abstand, Gitterenergie, Kompressibilität, Schmelzpunkt für Festkörper der verschiedenen Bindungszustände

Stoff	Kürzester Abstand r_0 in nm	Meßwert der Gitterenergie $-U_0$ bei 0 K in kcal/mol	kJ/mol	Kompressibilität $\varkappa$ in N^{-1} m^2	Schmelzpunkt in °C
Ionenkristalle					
LiF	0,2014	242,3	1014	0,15	848
LiCl	0,2570	198,9	833	0,32	614
LiBr	0,2751	189,8	795	0,41	550
LiJ	0,3006	177,7	744	0,64	449
NaF	0,2317	214,4	898	0,21	1012
NaCl	0,2820	182,6	765	0,41	800
NaBr	0,2989	173,6	727	0,49	741
NaJ	0,3237	163,2	683	0,68	662
KF	0,2674	189,8	795	0,32	1502
KCl	0,3147	165,8	694	0,54	772
KBr	0,2989	158,5	664	0,65	732
KJ	0,3533	149,9	628	0,82	685
AgF	0,246	209,4	877		435
AgCl	0,277	235,7	987	0,24	455
AgBr	0,288	201,2	842	0,27	430
Kristalle mit überwiegend kovalenter Bindung (3. bis 5. Gruppe)					
B		134	561	0,54	2030
C	0,154	170	712	0,16	3800
Si	0,235	107	448	0,10	1423
Ga	0,355	64,2	269	0,19	30
Ge	0,244	89,3	374	0,14	937
As		69	289	0,64	815
Metalle					
Cr	0,249	94,3	395	0,08	1903
Ni	0,249	102,3	428	0,051	1455
Cu	0,255	80,8	338	0,070	1083
Mo	0,272	157,1	658	0,033	2620
Ag	0,288	68,3	286	0,095	961
Sn	0,279	71,9	301	0,18	232
Ta	0,285	186,6	781	0,046	2996
Pt	0,277	135,0	565	0,050	1769
Au	0,288	87,3	366	0,065	1064
Pb	0,349	47,0	197	0,041	327
U	0,276	124,7	522	0,079	1130
Alkalimetalle					
Li	0,303	38,0	159	0,42	180
Na		26,0	109	1,34	98
K		21,7	91	2,35	63
Rb	0,487	19,8	83	0,034	39
Cs	0,524	19,1	80	0,75	29

Tabelle 2.1.2. (Fortsetzung)

Stoff	Kürzester Abstand r_0 in nm	Meßwert der Gitterenergie $-U_0$ bei 0 K in kcal/mol	kJ/mol	Kompressibilität $\varkappa$ in N^{-1} m^2	Schmelzpunkt in °C
Erdalkalimetalle					
Be	0,222	76,9	322	0,076	1283
Mg	0,319	35,3	148	0,29	649
Ca	0,393	42,1	176	0,57	850
Edelgaskristalle					
Ne	0,320	0,45	1,9		−249
Ar	0,383	1,85	7,8		−189
Kr		2,67	11,2		−156
Xe	0,441	3,83	16		−112

Tabelle 2.1.5. Elastizitätskoeffizienten und Dichte kubischer Kristalle

Stoff	C_{11} in 10^{11} N m^{-2}	C_{12}	C_{44}	d in g cm^{-3}	T in K
W	5,326	2,049	1,631	19,3	0
	5,233	2,045	1,067	19,3	300
Cu	1,762	1,249	0,818	9,02	0
	1,684	1,214	0,754	8,9	300
Ag	1,315	0,973	0,511	10,63	0
	1,240	0,937	0,461	10,5	300
Al	1,143	0,619	0,316	2,73	0
	1,068	0,607	0,282	2,70	300
Pb	0,555	0,454	0,194	11,60	0
	0,495	0,423	0,149	11,30	300
KCl	0,483	0,054	0,066	2,04	4
	0,403	0,066	0,063	1,98	300
NaCl	0,487	0,124	0,126	2,16	300
Si	1,66	0,639	0,796	2,3	300
Ge	1,285	0,483	0,680		300
Diamant	10,76	1,25	5,76	3,5	300

Tabelle 2.1.6. Elektronenanordnungen im Grundzustand

Element		K	L		M			N				O	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
1	H	1											
2	He	2											
3	Li	2	1										
4	Be	2	2										
5	B	2	2	1									
6	C	2	2	2									
7	N	2	2	3									
8	O	2	2	4									
9	F	2	2	5									
10	Ne	2	2	6									
11	Na	2	2	6	1								
12	Mg	2	2	6	2								
13	Al	2	2	6	2	1							
14	Si	2	2	6	2	2							
15	P	2	2	6	2	3							
16	S	2	2	6	2	4							
17	Cl	2	2	6	2	5							
18	Ar	2	2	6	2	6							
19	K	2	2	6	2	6		1					
20	Ca	2	2	6	2	6		2					
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2					
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2					
23	V	2	2	6	2	6	3	2					
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1					
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2					
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2					
27	Co	2	2	6	2	6	7	2					
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2					
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1					
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2					
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1				
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2				
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3				
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4				
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5				
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6				
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1	
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2	
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2	
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2	
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1	
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1	
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1	

Tabelle 2.1.6. (Fortsetzung)

Element		K	L		M			N				O	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1	
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1	
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10			
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1	
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2

Tabelle 2.1.4. Parameter von Edelgaskristallen

Stoff	Gitterenergie		ε	σ	Kürzester Abstand r_0
	kcal mol^{-1}	kJ mol^{-1}	10^{-21} J	nm	nm
Ne	0,45	1,9	0,50	0,274	0,313
Ar	1,85	7,8	1,67	0,340	0,376
Kr	2,67	11,2	2,25	0,365	0,401
Xe	3,83	16,0	3,20	0,398	0,415

Tab. 2.2.1. Debye-Temperatur T_D und obere Grenze der Schwingungsfrequenzen

Stoff	T_D in K	w_g in 10^{14} s^{-1}	f_g in 10^{12} Hz
Ag	239	0,313	4,98
Al	430	0,563	8,96
C	1320	1,73	27,5
CCl_4	76	0,099	1,58
CH_4	78	0,102	1,63
CO_2	140	0,183	2,92
CS_2	90	0,118	1,88
Cl_2	115	0,151	2,40
Cu	315	0,412	6,56
KBr	180	0,236	3,75
KCl	233	0,305	4,85
NaCl	322	0,422	6,71
Ne	64	0,084	1,33
NH_3	210	0,275	4,38
O_2	90,9	0,119	1,89
Pb	90	0,118	1,88
S	165	0,216	3,44
Xe	55	0,072	1,15

Tab. 2.2.2. **Atomare und thermische Eigenschaften der Metalle bei Zimmertemperatur**

Metall	Relative Atommasse	Dichte d in	Spezifische Wärmekapazität c in		Längenausdehnungskoeffizient	Wärmeleitfähigkeit $\varkappa'$ in		Konzentration N in
	A_r	g cm^{-3}	kcal kg^{-1} K^{-1}	kJ kg^{-1} K^{-1}	α' in 10^{-6} K^{-1}	cal m^{-1} K^{-1} s^{-1}	W m^{-1} K^{-1}	10^{28} m^{-3}
Ag	107,87	10,5	0,056	0,234	19	98,9	414	5,86
Al	26,98	2,7	0,217	0,909	25	57,8	242	6,02
Au	196,97	19,29	0,031	0,128	14	71,6	300	5,90
Be	9,01	1,84	0,425	1,780	12	47,8	200	12,37
Co	58,93	8,7	0,104	0,435	12	22,2	93	8,99
Cr	52,00	7,1	0,110	0,460	7,4	20,8	87	7,38
Cu	63,55	8,89	0,092	0,385	16,7	91,5	383	8,46
Ga	62,72	5,93	0,090	0,377	19,2	8,1	34	5,67
Hg	200,59	13,55	0,033	0,139	18,1	2,1	9	4,07
K	39,10	0,86	0,189	0,790	80	23,1	97	1,32
Li	6,94	0,534	1,092	4,573	60,0	17	71	4,63
Na	22,99	0,97	0,283	1,184	70	32,1	134	2,54
Ni	58,71	8,8	0,109	0,456	13	14,2	59	9,13
Os	190,2	22,5	0,031	0,130	7	20,8	87	7,12
Pb	207,2	11,34	0,030	0,127	29	8,6	36	3,30
Pt	195,09	21,45	0,032	0,135	9,0	17,0	71	6,62
Si	28,09	2,33	0,169	0,706	2,5	41,8	175	4,50
Sn	118,69	7,3	0,054	0,225	23	15	63	3,69
Ta	180,95	16,6	0,036	0,151	6,5	13,4	56	5,53
W	183,85	19,3	0,034	0,142	4,3	44,2	185	6,32
Zn	65,37	7,1	0,092	0,387	29	26,5	111	6,57

Tab. 2.2.3. Mittlere Schallgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur

Stoff	v_S in km s^{-1}	Stoff	v_S in km s^{-1}
Ag	2,7	Sn	2,6
Al	5,1	Zn	3,7
Pb	1,3	Messing	3,4
Pt	2,8	Stahl	5,1

Tab. 2.2.4. Grüneisen-Parameter γ

Stoff	γ	Stoff	γ
Ag	2,2	KCl	1,66
Al	0,94	KF	1,93
Co	1,8	Na	1,50
Cu	1,63	NaCl	3,0
K	2,32	Ni	1,9
KBr	1,29		

Tabelle 3.1.1. Aktivierungsenergie ε_S zur Bildung von Schottky-Defekten

Metall	ε_S in eV
Cu	0,90
Ag	0,8
Au	0,67

Tabelle 3.1.2. Aktivierungsenergie ε_P zur Bildung von Leerstellenpaaren (Schottky-Defekten) in Ionenkristallen

Kristall	ε_P in eV	Kristall	ε_P in eV
LiF	2,68	NaCl	2,06
LiCl	2,12	NaBr	1,66
LiBr	1,80	KCl	2,01
LiJ	1,34		

Tabelle 3.1.3. Bildungsenergie ε_F für Metallionen auf Zwischengitterplätzen

Kristall	ε_F in eV
AgCl	1,4
AgBr	1,1

Tabelle 3.1.5. Ionenradien

Ion	r in nm	Ion	r in nm
Ag^{+}	0,126	K^{+}	0,133
Ag^{++}	0,089	Li^{+}	0,068
Al^{+++}	0,058	Mg^{++}	0,066
Au^{+}	0,137	Mn^{++}	0,080
B^{+++}	0,023	Mn^{+++}	0,066
Be^{++}	0,035	N^{+++}	0,016
Bi^{+++}	0,096	N^{5+}	0,013
Br^{-}	0,195	Na^{+}	0,097
C^{++++}	0,016	Ni^{++}	0,069
Ca^{++}	0,099	O^{--}	0,014
Cd^{++}	0,097	O^{6+}	0,010
Cl^{-}	0,181	Pb^{++}	0,120
Cl^{5+}	0,034	Pb^{++++}	0,084
Cl^{7+}	0,027	Ra^{++}	0,143
Co^{++}	0,072	S^{--}	0,185
Co^{+++}	0,063	S^{++++}	0,037
Cs^{+}	0,161	S^{6+}	0,030
Cu^{+}	0,096	Sb^{+++}	0,076
Cu^{++}	0,072	Sb^{5+}	0,062
F^{-}	0,133	Se^{--}	0,196
F^{7+}	0,008	Se^{+++}	0,078
Fe^{++}	0,074	Si^{++++}	0,042
Fe^{+++}	0,064	Sn^{+++}	0,100
Ga^{+++}	0,062	Sn^{++++}	0,071
Ge^{++}	0,073	Ti^{++}	0,080
Ge^{++++}	0,053	U^{++++}	0,097
H^{-}	0,136	U^{6+}	0,080
Hg^{++}	0,110	W^{++++}	0,070
J^{-}	0,219	W^{6+}	0,062
J^{7+}	0,050	Zn^{++}	0,074

Tabelle 3.1.6. Bildungsenergie ε_B für die Erzeugung von F-Zentren

Kristall	ε_B in eV
KCl	0,10
KBr	0,25
KJ	0,11

Tab. 3.1.4. Leitfähigkeitskonstante für Ionenleitung $\sigma = Ae^{-\frac{B}{T}}$

Material	Bedingungen	A in Ω^{-1} m^{-1}	B in K
NaCl	Eigenleitung unterhalb Schmelzpunkt 800 °C	$1 \cdot 10^8$	$2{,}2 \cdot 10^4$
	550···700 °C Einkristall	$4{,}1 \cdot 10^7$	$2{,}16 \cdot 10^4$
	550···800 °C Preßzylinder	$4{,}3 \cdot 10^6$	$2{,}05 \cdot 10^4$
KCl	Eigenleitung unterhalb Schmelzpunkt 768 °C	$2 \cdot 10^8$	$2{,}37 \cdot 10^4$
	500···725 °C Einkristall	$1{,}1 \cdot 10^8$	$2{,}35 \cdot 10^4$
	500···725 °C Preßzylinder	$1{,}5 \cdot 10^8$	$2{,}35 \cdot 10^4$

Tab. 3.2.1. Statische Dielektrizitätszahl, optische Brechzahl im Sichtbaren, charakteristische Eigenfrequenz im Infraroten für Alkali- und Silberhalogenide

Stoff	$\varepsilon_r(0)$	n	ω_{IR} in 10^{13} s^{-1}
LiF	8,9	1,4	5,8
LiCl	12,0	1,6	3,6
LiBr	13,2	1,8	3,0
NaF	5,1	1,3	4,6
NaCl	5,9	1,5	3,1
NaBr	6,4	1,6	2,5
KF	5,5	1,2	3,6
KCl	4,85	1,45	2,7
KJ	5,1	1,6	1,9
RbF	6,5	1,4	2,9
RbJ	5,5	1,6	1,4
CsCl	7,2	1,6	1,9
AgCl	12,3	2,0	1,9
AgBr	13,1	2,15	1,5

Tab. 3.2.2. Brechzahlen für NaF bei 20 °C

λ in μm	n	λ in μm	n
0,240	1,35792	0,700	1,32379
0,300	1,34272	0,800	1,32280
0,400	1,33224	0,900	1,32210
0,500	1,32772	1,000	1,32158
0,600	1,32528	1,100	1,32118

Tabelle 3.2.3. Eigenfrequenzen einiger Alkalihalogenide im Infraroten und Ultravioletten

Wellenzahl $\frac{\nu}{c}$ in cm^{-1}	Wellenlänge λ in μm	Intensität
NaF		
246	40,6	stark
294	34	mittel
345	29	schwach
556	18	schwach
	0,117	stark
NaBr		
134	74,6	mittel
152	66	schwach
	0,125	stark
	0,145	stark
	0,175	stark
	0,189	stark
KCl		
58	172	schwach
88	114	schwach
100···130	100···77	stark, breit
154	65	mittel
179···216	56···46	mittel, breit
280	35,7	mittel
141,5	70,7	mittel
167	60	schwach
213	47	sehr schwach
235	42,5	schwach
244	41	schwach
303	33	sehr schwach
	0,131	stark
	0,162	stark

Tab. 3.2.4. Meßwerte über die Absorption von F-Zentren in Alkalihalogenid-Kristallen bei 20 °C

Stoff	Lage des Maximums	Halbwertsbreite	Konzentration der Alkalimoleküle	Konzentration der Farbzentren für $k_{max} = 1\ mm^{-1} = 10^3\ m^{-1}$	
				absolut	relativ
	λ_{max} in nm	H in eV	N in $10^{28}\ m^{-3}$	N_1 in $10^{22}\ m^{-3}$	N_1/N in 10^{-6}
LiF	250	0,82	6,14	9,0	1,5
LiCl	385	0,62	2,94	5,6	1,9
NaF	340	0,62	4,00	7,2	1,8
NaCl	465	0,47	2,24	4,6	2,1
NaBr	540	0,52	1,87	4,7	2,5
KF	455	0,41	2,57	4,7	1,8
KCl	563	0,35	1,61	3,6	2,3
KBr	630	0,345	1,39	3,4	2,4
RbCl	624	0,31	1,39	3,2	2,3
RbBr	720	0,28	1,22	2,8	2,3
RbJ	775	0,35	1,01	3,2	3,2

Tab. 3.3.1. Spezifische elektrische Leitfähigkeit fester Körper bei Zimmertemperatur

Leiter

Bezeichnung	σ in $10^6\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$	Bezeichnung	σ in $10^6\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$	Bezeichnung	σ in $10^6\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$
Ag	67,1	Co	17,9	Os	10,5
Al	40	Cr	7,09	Pb	5,2
As ∥ c	2,81	Cs	5,52	Pt	10,2
⊥ c	3,92	Cu	64,5	Sb ∥ c	3,14
Au	48,5	Graphit	0,20	⊥ c	2,59
Be ∥ c	27,9	Hg	1,06	Sn ∥ c	9,09
⊥ c	32,0	K	16,4	⊥ c	10,78
Bi ∥ c	0,769	Li	11,7	U	3,45
⊥ c	0,980	Mg ∥ c	28,7	W	20,4
Cd ∥ c	12,0	⊥ c	23,9	Zn ∥ c	17,9
⊥ c	14,6	Na	23,4	⊥ c	18,6

Halbleiter

Bezeichnung	σ in $\Omega^{-1}\ m^{-1}$	Bezeichnung	σ in $\Omega^{-1}\ m^{-1}$
Ge	$2,2 \cdot 10^{-8}$	Se	$4,0 \cdot 10^{-14}$
Si	$4,3 \cdot 10^{-12}$	InSb	$5 \cdot 10^{-5}$
Te ∥ c	$1,8 \cdot 10^{-5}$	CuO	$5 \cdot 10^{-5}$
⊥ c	$6,7 \cdot 10^{-5}$	FeO	$1 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3.3.1. (Fortsetzung)

Isolatoren

Bezeichnung	σ in Ω^{-1} m^{-1}	Bezeichnung	σ in Ω^{-1} m^{-1}
Diamant	10^{-14}	Polystyrol	$10^{-17} \cdots 10^{-15}$
Glimmer	10^{-15}	Polytetra-fluoräthylen	10^{-17}
Quarz	$10^{-17} \cdots 10^{-15}$		
Paraffin	10^{-14}		

Tab. 3.3.2. Freiheitszahl f (Verhältnis von Elektronenruhmasse und effektiver Masse)

Bezeichnung	f
Ag	1,0
Cu	0,67
Mg	0,75
Na	1,67
Pb	0,48

Tab. 3.3.3. Hall-Konstante bei Zimmertemperatur

Material	R in 10^{-10} m^3 As^{-1}	Material	R in 10^{-10} m^3 As^{-1}
Ag	−0,846	Cu (technisch)	−0,533
Al	−0,34	(gewalzt)	−0,49
Au	−0,697	(rein)	−0,496
Ca	−1,78	As	45,2
Cs	−7,8	Be	7,7
Gd	−4,48	Cd	0,6
K	−4,2	Ce	1,81
Li	−1,70	Cr	3,63
Mg	−0,84	Ir	0,318
Na	−2,1	Sb	213
Rb	−5,92	Ta	0,971

Tabelle 3.3.3. (Fortsetzung)

Bi (Einkristall) im Grenzfall $B \to 0$

T in K	R in 10^{-10} m³ As⁻¹ ($B \parallel c$)	R in 10^{-10} m³ As⁻¹ ($B \perp c$)
65	−103000	+6000
125	−57000	+2000
230	−22000	ca. 0
290	−15000	0
300	−13500	+450

Tab. 4.1.1. Funktionelle Abhängigkeit $W = W(k_A)$ nach dem Kronig-Modell für Kupfer

W in eV	$\cos k_A a$	k_A in 10^9 m⁻¹	
0,50	−1,449		
1,00	−1,214		
1,20	−1,116		
1,40	−1,016		
1,432	−1,000	8,70	1. Band
1,50	−0,966	7,98	
2,00	−0,713	6,55	
2,50	−0,464	5,69	
3,00	−0,225	4,98	
3,502	0,000	4,35	
4,00	0,205	3,78	
4,50	0,389	3,25	
5,00	0,550	2,74	
6,00	0,799	1,79	
7,00	0,948	0,89	
7,50	0,987	0,44	
7,79	1,000	0,00	
8,52	1,000	0,00	2. Band
9,00	0,978	0,58	
9,50	0,938	0,98	
10,00	0,888	1,32	
11,0	0,733	2,07	
12,0	0,543	2,76	
13,0	0,330	3,42	
14,0	0,106	4,06	
14,47	0,000	4,35	
15,0	−0,007	4,37	
16,0	−0,329	5,28	
17,0	−0,520	5,86	
18,0	−0,685	6,44	
19,0	−0,818	7,01	
20,0	−0,917	7,57	
21,0	−0,981	8,16	
21,52	−1,000	8,70	
23,12	−1,000	8,70	3. Band
31,63	0,000	4.35	
42,2	1,000	0,00	
42,5	1,000	0,00	4. Band
	...		

Tab. 4.1.2. Atomformfaktor *F*

Element	Z	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$								
		0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00
Na	11	11,00	9,76	8,34	6,89	5,47	4,29	3,40	2,31	1,78
Al	13	13,00	11,23	9,16	7,88	6,77	5,69	4,71	3,21	2,32
Cu	29	29,00	27,19	23,63	19,90	16,48	13,65	11,44	8,61	7,13
Ag	47	47,00	43,88	37,68	31,78	27,17	23,81	21,37	17,96	15,16
W	74	74,00	69,07	61,58	54,59	48,27	42,83	38,12	30,46	24,68

Tab. 4.2.1. Charakteristische Größen nach dem Bloch-Theorem

Metall	ε_F in eV	k_F in 10^{10} m^{-1}	T_F in 10^4 K	v_F in 10^6 m s^{-1}
Li	4,7	1,1	5,5	1,3
Na	5,2	0,90	6,2	1,8
K	2,1	0,73	2,4	0,85
Rb	1,8	0,68	2,1	0,79
Cs	1,5	0,63	1,8	0,73
Cu	4,7	1,36	5,4	1,05
Ag	5,5	1,19	6,4	1,38
Au	5,5	1,20	6,4	1,39

Tab. 4.3.1. Temperaturkoeffizient α des elektrischen Widerstandes

$\sigma_{T+\Delta T} = \sigma_T\,(1 - \alpha\Delta T)$

Material	Spez. Leitwert $\sigma_{273,2}$ bei 0 °C in $10^6\ \Omega^{-1}$ m^{-1}	Temperaturkoeffizient α bei 0 °C in 10^{-3} K^{-1}
Al	40,0	4,60
Au	48,5	4,02
Cs	5,52	5,03
Cu	64,5	4,30
K	16,4	6,73
Na	23,4	5,46
Pb	5,21	4,28
W	20,4	5,10

Tab. 4.3.2. Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Material	T	$\frac{\sigma_T}{\sigma_{273,2}}$
Na	273,2	1,00
polykristallin	87,8	4,34
Verunreinigung	77,6	5,33
< 0,1%	20,4	149
	4,2	312
	1,3	285
	1,2	270
K	87,8	3,80
polykristallin	77,6	4,41
sehr kleine	20,4	37,0
Verunreinigung	4,2	143
	1,2	145
Pb	88,6	3,45
polykristallin	73,1	4,31
getempert	20,5	33,2
sehr kleine	14,3	88,5
Verunreinigung	7,26	10^3
	7,25 supraleitend	

Material	T	$\frac{\sigma_T}{\sigma_{273,2}}$
Cu	20,5	568
polykristallin	14,26	781
getempert	4,23	840
sehr kleine	1,55	565
Verunreinigung	373,2	0,6987
	473,2	0,5360
	573,2	0,4334
	673,2	0,3623
	773,2	0,3101
Ag	195	1,462
polykristallin	81	4,828
getempert	20	185
	10,8	347
	6,0	373
	4,2	376
	373,2	0,7093
	473,2	0,5467
	573,2	0,4420
	673,2	0,3690
	773,2	0,3156

Tab. 4.4.1. Freie Elektronen je Atom

	Cu	Ag	Au	Sn	Hg	Al
$\frac{N}{N_0}$	1,00	0,68	0,60	1,10	0,13	0,37

Tab. 5.1.1. Energielücken und Dielektrizitätszahlen

Stoff	ΔW in eV		ε_r
	0 K	300 K	
Diamant	5,4	5,3	5,67
Si	1,17	1,14	11,8
Ge	0,74	0,67	15,6
AlSb	1,65	1,52	9,03
GaP	3,32	2,26	8,41
GaAs	1,52	1,43	10,24
GaSb	0,81	0,78	13,69
InP	1,29	1,35	9,00
InAs	0,36	0,35	10,56
InSb	0,23	0,18	16,15

Tab. 5.1.2. Mittelwerte der Energiedifferenzen zu Störstellenniveaus bei Zimmertemperatur 300 K sowie transversale und longitudinale Massen

Bezeichnung	Stoff: Si	Ge	InAs	InSb
$\Delta W_0 = W_L - W_D$ in eV	0,044	0,011	0,005	
$\Delta W_A = W_A - W_V$ in eV	0,055	0,011	0,004	0,007
$\Delta W = W_L - W_V$ in eV	1,14	0,67	0,35	0,18
m_{nl}/m_e	0,98	1,58	0,024	0,015
m_{nt}/m_e	0,19	0,08	0,024	0,015
m_{p1}/m_e	0,50	0,32	0,41	0,18
m_{p2}/m_e	0,15	0,04	0,025	0,015

Tab. 5.1.3. Einfluß der Fremdsubstanzen auf die Lage der Störstellenterme in Silizium und Germanium

ΔW_D in eV	Phosphor	Arsen	Antimon
Silizium	0,045	0,049	0,039
Germanium	0,012	0,0127	0,0096

ΔW_A in eV	Bor	Aluminium	Gallium	Indium
Silizium	0,045	0,057	0,065	0,16
Germanium	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112

Tab. 5.1.4. Effektive Masse der Zustandsdichte und Beweglichkeit

	m_{dn}/m_e	m_{dp}/m_e	b_n in $m^2\,V^{-1}\,s^{-1}$ bei 300 K	b_p
Ge	0,56	0,37	0,380	0,180
Si	1,08	0,59	0,145	0,050
InSb	0,013	0,4	7,8	0,075
InAs	0,023	0,41	3,3	0,046
GaSb	0,047	0,23	0,40	0,14
GaAs	0,068	0,50	0,88	0,040

Tabelle 6. Physikalische Konstanten

Elektrische Feldkonstante	ε_0	$8{,}8542 \cdot 10^{-12}$ A s V^{-1} m^{-1}
Magnetische Feldkonstante	μ_0	$1{,}257 \cdot 10^{-6}$ V s A^{-1} m^{-1}
BOLTZMANN-Konstante	k	$1{,}3807 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
Elektrisches Elementarquantum	e	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c_0	$2{,}99792 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}
AVOGADROsche Konstante	N_A	$6{,}0220 \cdot 10^{26}$ $kmol^{-1}$
Ruhmasse des Elektrons	m_e	$9{,}109 \cdot 10^{-31}$ kg
Ruhmasse des Protons	m_p	$1{,}6726 \cdot 10^{-27}$ kg
Ruhmasse des Neutrons	m_n	$1{,}6749 \cdot 10^{-27}$
Allgemeine Gaskonstante	R	$8{,}3144 \cdot 10^{3}$ J $kmol^{-1}$ K^{-1}
PLANCKsches Wirkungsquantum	h	$6{,}6262 \cdot 10^{-34}$ J s

Tabelle 7. Bezeichnung der wichtigsten Größen

A	Fläche
A_r	relative Atommasse
a	Gitterkonstante
$\boldsymbol{a}_i$	Basisvektor im direkten Gitter
$\boldsymbol{B}$	magnetische Flußdichte (Induktion)
b	Beweglichkeit
$\boldsymbol{b}_i$	Basisvektor im reziproken Gitter
C	molare Wärmekapazität
C_i	Elastizitätskoeffizient
D	Diffusionskoeffizient
D_X	Dissoziationsenergie
$D(x)$	DEBYE-Funktion
$\boldsymbol{D}$	dielektrische Verschiebung
d	Dichte
	Abstand, Dicke
E_X	Elektronenaffinität
$\boldsymbol{E}$	elektrische Feldstärke
e_i	Verzerrungskoeffizient
$\boldsymbol{e}_i$	Einheitsvektor
F	Freie Energie
	Kraft
	Strukturamplitude
f	Verteilungsfunktion
	Zustandsfunktion
f_0	Zustandsfunktion nach der FERMI-DIRAC-Statistik
G	Generationsquote (äußere Erzeugerquote)
g	Quote der thermischen Generation
$\boldsymbol{H}$	magnetische Feldstärke
$\mathbf{H}$	HAMILTON-Operator
h_i	MILLERscher Index
i	imaginäre Einheit
i	Laufzahl
$\boldsymbol{i}$	Einheitsvektor in x-Richtung
J_M	Ionisierungsenergie
j	Laufzahl
$\boldsymbol{j}$	Einheitsvektor in y-Richtung
	Stromdichte
$\boldsymbol{j}_{th}$	Wärmestromdichte
$\boldsymbol{K}$	Wellenzahlvektor der Phononen
$\boldsymbol{k}$	Einheitsvektor in z-Richtung
	Wellenzahlvektor
$\boldsymbol{k}_A$	Ausbreitungsvektor
L	Diffusionslänge
	LORENTZ-Zahl
L_D	DEBYE-Länge
m	Masse
	effektive Masse
	Exponent
m_c	Zyklotronmasse
$\boldsymbol{m}_e$	elektrisches Moment
$\boldsymbol{m}_m$	magnetisches Moment
N	Teilchenzahl
N_0	Konzentration
N_A	Konzentration der Akzeptoren
N_D	Konzentration der Donatoren
n	Brechzahl
	Anzahl der Fehlordnungen
	Konzentration der Leitungsbandelektronen
	Exponent
$\tilde{n}$	Entartungskonzentration der Elektronen im Leitungsband
$\boldsymbol{n}_0$	Einheitsvektor in Normalenrichtung
P	Druck
$P_{n',n}(\boldsymbol{k}_A', \boldsymbol{k}_A)$	Übergangswahrscheinlichkeit $(n, \boldsymbol{k}_A) \to (n', \boldsymbol{k}_A')$
$\boldsymbol{P}$	Polarisation
p	Konzentration der Defektelektronen im Valenzband
$\tilde{p}$	Entartungskonzentration der Defektelektronen

$\boldsymbol{p}$ Impuls
Q Reaktionsenergie
Wärmeenergie
Gütefaktor
q Ladung
$\boldsymbol{q}$ Pseudoimpuls
R räumliche Periode
Radius
HALL-Konstante
Rekombinationsquote
r Abstandskoordinate
S Entropie
S_M Sublimationsenergie
S_{ik} elastische Konstante
s Achsenabschnitt
T thermodynamische Temperatur
T_D DEBYE-Temperatur
t Zeit
U Potential
Gitterenergie
Innere Energie
Rekombinationsüberschuß
$\boldsymbol{u}$ Geschwindigkeit
V Volumen
V_M molares Volumen
v_S Schallgeschwindigkeit
$\boldsymbol{v}$ Geschwindigkeit
Driftgeschwindigkeit
W Energie
statistisches Gewicht (Wahrscheinlichkeit)
W_L Leitungsbandkante
W_V Valenzbandkante
ΔW Energielücke
w Kreisfrequenz der Phononen
x Ortskoordinate
y Ortskoordinate
Z Kernladungszahl
Zustandssumme
z Ortskoordinate
α Winkel
MADELUNG-Konstante
Übergangswahrscheinlichkeit
Raumausdehnungskoeffizient
Temperaturkoeffizient des Widerstandes
Polarisierbarkeit
α' Längenausdehnungskoeffizient
β Winkel
isochorer Druckkoeffizient
Übergangswahrscheinlichkeit
$\Gamma(x)$ Gammafunktion
γ Winkel
GRÜNEISEN-Parameter
Übergangswahrscheinlichkeit
δ relative Längenänderung
$\delta_{h1,h2,h3}$ Abstand zwischen benachbarten Netzebenen
ε Energiegröße
Dielektrizitätskonstante
Parameter
ζ FERMI-Potential, FERMI-Niveau
ζ_0 FERMI-Kante
ϑ Glanzwinkel
$\varkappa$ elektrische Leitfähigkeit
isotherme Kompressibilität
$\varkappa', \Lambda$ Wärmeleitfähigkeit
λ Wellenlänge
μ Permeabilität
μ_c Chemisches Potential
ν Frequenz
ν_g Grenzfrequenz
Π Peltier-Koeffizient
ϱ Radius
Reibungskoeffizient
Ladungsdichte
Σ Seebeck-Koeffizient
σ spezifische elektrische Leitfähigkeit
Parameter
σ_{ik} Spannungskomponente
τ Stoßzeit
Relaxationszeit
Periode
Φ Potential
Φ_D Diffusionspotential
φ Winkel
Abweichung der Verteilungsfunktion von der FERMI-DIRAC-Verteilung
ψ Wellenfunktion
BLOCH-Welle
Ω Grundgebiet
Ω_0 Volumen der Elementarzelle
Ω_0' reduzierter Bereich des reziproken Raumes
ω Kreisfrequenz der Photonen
ω_c Zyklotronfrequenz (Kreisfrequenz)

Literatur- und Quellenverzeichnis

Reihe „Physik in Beispielen"

Leipzig: VEB Fachbuchverlag; Thun und Frankfurt/M: Verlag Harri Deutsch

[1] HAJKO, V.: Mechanik und Wärmelehre. 1975
[2] HAJKO, V., und H. SCHILLING: Elektrik — Optik — Quantentheorie. 1975
[3] SCHILLING, H.: Statistische Physik in Beispielen. 1972
[4] SCHILLING, H.: Elektromagnetische Felder und Wellen. 1975

Bücher

[5] ANSELM, A. I.: Einführung in die Halbleitertheorie. Berlin: Akademie-Verlag 1964
[6] AUGUST, M.: Theorie statischer Versetzungen. Leipzig BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1966
[7] BLAKEMORE, J. S.: Semiconductor Statistics. New York, London: Academic Press 1962
[8] Бокштейн, С. З. (Bokstein, S. S.): Строение и свойства металлических сплавов (Aufbau und Eigenschaften von Metallegierungen). Moskau: Издательство Металлургия 1971
[9] BONTSCH-BRUJEWITSCH, W. L., I. P. SWJAGIN, I. W. KARPENKO und A. G. MIRONOW: Aufgabensammlung zur Halbleiterphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1970
[10] BRAUER, W.: Einführung in die Elektronentheorie der Metalle. 2. Auflage. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1972
[11] BRAUER, W., und H.-W. STREITWOLF: Theoretische Grundlagen der Halbleiterphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1973
[12] CHILDS, W. H. S.: Physical Constants. London: Chapman and Hall 1972
[13] DEHLINGER, U.: Theoretische Metallkunde. 2. Auflage. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1968
[14] EISENKOLB, F.: Einführung in die Werkstoffkunde. Bd. I: Allgemeine Metallkunde. Berlin: VEB Verlag Technik 1966
[15] HANKE, E.: Prüfung metallischer Werkstoffe. Bd. II: Zerstörungsfreie Prüfverfahren. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1960
[16] HAUG, A.: Theoretische Festkörperphysik. 2 Bände. Wien: Verlag Franz Deuticke 1964 und 1970
[17] HELLWEGE, K. H.: Einführung in die Festkörperphysik. 3 Bände. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag seit 1968
[18] HORNBERGER, E.: Werkstoffe. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1973

[19] HUND, F.: Theorie des Aufbaues der Materie. Stuttgart: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1961
[20] KIREJEW, P. S.: Physik der Halbleiter. Berlin: Akademie-Verlag 1974
[21] KITTEL, C.: Einführung in die Festkörperphysik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig; München: R. Oldenbourg Verlag 1973
[22] KLEBER, W.: Einführung in die Kristallographie. Berlin: VEB Verlag Technik 1971
[23] KLEBER, W., K. MEYER und W. SCHOENBORN: Einführung in die Kristallphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1968
[24] KREHER, K.: Festkörperphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1973
[25] KUBO, R., und T. NAGAMIYA: Solid State Physics. New York: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1969
[26] LANDAU, L. D., und E. M. LIFSCHITZ: Lehrbuch der Theoretischen Physik. Bd. III: Quantenmechanik. 5. Auflage. Berlin: Akademie-Verlag 1975
[27] MADELUNG, O.: Grundlagen der Halbleiterphysik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1970
[28] MADELUNG, O.: Festkörpertheorie. 3 Bände. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1972 und 1973
[29] RYWKIN, S. M.: Photoelektrische Erscheinungen in Halbleitern. Berlin: Akademie-Verlag 1965
[30] SCHATT, W.: Einführung in die Werkstoffwissenschaft. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1972
[31] SCHULZE, G. E. R.: Metallphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1974
[32] SMIRNOW, A. A.: Metallphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1974
[33] SPENKE, E.: Elektronische Halbleiter. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1965
[34] STREITWOLF, H.-W.: Gruppentheorie in der Festkörperphysik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1967
[35] TIETZ, H.-D.: Ultraschall-Meßtechnik. Berlin: VEB Verlag Technik 1974
[36] WASSERMANN, G.: Praktikum der Metallkunde und Werkstoffprüfung. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1965
[37] WILSON, A.: The Theory of Metals. Cambridge: University Press 1971
[38] ZIMAN, I. M.: Prinzipien der Festkörpertheorie. Berlin: Akademie-Verlag; Thun und Frankfurt/M: Verlag Harri Deutsch 1974

Veröffentlichungen aus Zeitschriften

[39] APFEL, J. H., und N. L. HADLEY: Phys. Rev. **100** (1955) 1689
[40] GROSS, E. F., B. P. SACHARCHENJA und N. M. REINOW: Doklady Akad. Nauk SSR **92** (1953) 265, **97** (1954) 57, **99** (1954) 231
[41] NIKITINE, S.: Helv. Phys. Acta **28** (1955) 30
[42] STURGE, M. D.: Phys. Rev. **127** (1962) 768
[43] WOODS A. D. B., B. N. BROCKHOUSE, R. H. MARCH und A. T. STEWART: Phys. Rev. **128** (1962) 1112

Sachwortverzeichnis

Die Festkörperphysik untersucht die physikalischen Eigenschaften fester Körper auf Grund ihres kristallinen Aufbaues und der Fehlstellen. Sie bildet nicht nur die wichtigste Grundlage der *Werkstoffwissenschaft*, sondern ist auch für Probleme der *Energieleitung*, der elektromagnetischen *Bild-* und *Übertragungstechnik*, der *Informationsspeichertechnik*, der *Kernspaltung*, der *Kernfusion* und der *Plasmaphysik* von Bedeutung.

Das Buch erläutert die grundlegenden Verfahren der *Strukturanalyse*, gibt eine Übersicht über die am häufigsten auftretenden *Kristallstrukturen* und leitet die zwischen den Elementarteilchen wirkenden Kräfte ab. Es werden die *thermodynamischen Eigenschaften* für die verschiedenen Temperaturbereiche und das *optische Verhalten* in Abhängigkeit von der Wellenlänge behandelt. Zur Wiedergabe der *elektrischen Eigenschaften* — wie etwa der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des Potentials, der Elektronenbahnen — werden vereinfachte Modelle über das qualitative Verhalten und exakte Methoden für die maschinelle Durchrechnung abgeleitet. Der letzte Hauptabschnitt behandelt das elektrische und optische Verhalten der *Halbleiter*.

Das Buch gliedert sich in 5 Hauptabschnitte mit insgesamt 15 Abschnitten. Jeder Abschnitt ist *dreigeteilt*: Dem *Einführungstext* über die theoretischen Grundlagen, in dem auch eine Reihe Beispiele enthalten sind, folgt die Behandlung *ausgewählter Probleme* von der Darstellung der Theorie bis zur numerischen Durchrechnung. Daran schließen sich *Aufgaben* an, deren Ergebnisse am Schluß des Buches zusammengestellt sind. Zahlreiche Tabellen liefern die für Berechnungen erforderlichen Werte.

Das Buch wendet sich an Studenten, Lehrkräfte und Ingenieure in den Fachrichtungen Physik, Werkstoffwissenschaft, Elektrotechnik, Chemie, Mathematik, Rechentechnik.